

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Sección de Ingeniería Química



Hidrodecloración de Diclorometano en Fase Gas con Catalizadores de Pd/Carbón Activo

Zahara Martínez de Pedro

Madrid, 2007

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Sección de Ingeniería Química



Hidrodecloración de Diclorometano en Fase Gas con Catalizadores de Pd/Carbón Activo

MEMORIA
que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
Presenta

Zahara Martínez de Pedro

Madrid, Diciembre de 2007

Dña. Luisa María Gómez Sainero, Profesor Titular de Universidad y D. Juan José Rodríguez Jiménez, Catedrático de Universidad, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química y pertenecientes al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid.

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Hidrodecloración de Diclorometano en fase gas con Catalizadores de Pd/Carbón Activo”, presentado por Dña. Zahara Martinez de Pedro, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid a 5 de noviembre de dos mil siete.

Luisa María Gómez Sainero

Juan José Rodríguez Jiménez

*Gracias a todos los que me habéis apoyado
durante la elaboración de este trabajo, sin
vosotros no habría podido llegar hasta aquí.*

ÍNDICE

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
OBJETIVOS.....	11
1. INTRODUCCIÓN.....	17
<i>1.1. CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS.....</i>	<i>20</i>
1.1.1. Diclorometano.....	22
<i>1.2. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES DE CORRIENTES GASEOSAS CONTAMINADAS POR ORGANOCLORADOS.....</i>	<i>26</i>
1.2.1. Tecnologías no destructivas.....	27
<i>1.2.1.1. Adsorción.....</i>	<i>27</i>
<i>1.2.1.2. Absorción.....</i>	<i>28</i>
<i>1.2.1.3. Condensación.....</i>	<i>29</i>
1.2.2. Tecnologías destructivas.....	30
<i>1.2.2.1. Incineración.....</i>	<i>31</i>
<i>1.2.2.2. Combustión catalítica.....</i>	<i>32</i>
<i>1.2.2.3. Tratamientos biológicos. Biofiltración.....</i>	<i>35</i>
<i>1.3. PROCESOS DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA.....</i>	<i>37</i>
1.3.1. Estado del arte de la hidrodecloración catalítica.....	39
1.3.2. Hidrodecloración catalítica de diclorometano.....	49
<i>1.4. LOS CATALIZADORES DE Pd/CARBÓN ACTIVO.....</i>	<i>53</i>
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	59
<i>2.1. CATALIZADORES.....</i>	<i>61</i>
2.1.1. Catalizadores comerciales.....	61
2.1.2. Preparación de los catalizadores en el laboratorio.....	61
<i>2.1.2.1 Materiales empleados.....</i>	<i>61</i>
<i>2.1.2.2. Métodos de preparación.....</i>	<i>62</i>
<i>2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....</i>	<i>64</i>

2.2.1. Caracterización de la estructura porosa.....	64
2.2.2. Análisis elemental y contenido en Pd.....	65
2.2.3. Análisis químico superficial.....	66
2.2.3.1. Desorción térmica programada.....	66
2.2.3.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	66
2.2.4. Dispersión del Pd.....	68
2.2.4.1. Quimisorción de CO.....	68
2.2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	70
2.3. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LOS ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	70
2.3.1. Sistema de análisis.....	75
3. ESTUDIOS PRELIMINARES.....	77
3.1. ESTUDIO TERMODINÁMICO.....	79
3.1.1. Calor de reacción.....	79
3.1.2. Energía libre de Gibbs y constante de equilibrio.....	82
3.2. ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA HIDRODECLORACIÓN DE DCM.....	86
3.2.1. Selección del catalizador comercial de Pd/CA.....	87
3.2.2. Análisis de la influencia de las condiciones de operación.....	94
3.2.2.1. Temperatura de reacción.....	95
3.2.2.2 Presión de trabajo.....	102
3.2.2.3. Concentración inicial de diclorometano.....	104
3.2.2.4 Relación molar H_2 /DCM.....	105
3.2.2.5 Tiempo espacial.....	107
3.2.3. Condiciones de operación seleccionadas.....	108
4. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS EN EL LABORATORIO.....	111
4.1. EVALUACIÓN DEL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN.....	114

4.2. PRECURSOR DE Pd.....	120
4.3. CONTENIDO EN PALADIO.....	126
4.4. INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES.....	133
4.4.1. Caracterización de los carbones activos empleados.....	134
4.4.2. Actividad de los catalizadores preparados con los carbones activos CE y CC.....	138
4.5. ENSAYOS CON LOS CATALIZADORES SIN PRERREDUCCIÓN.....	145
5. ESTUDIO CINÉTICO.....	147
5.1. ETAPAS FÍSICAS.....	149
5.1.1. Estudio de la velocidad de difusión externa.....	151
5.1.2. Estudio de la velocidad de difusión interna.....	154
5.2. MODELO CINÉTICO.....	161
5.2.1. Obtención de la energía de activación aparente a partir de las velocidades iniciales.....	163
5.2.2. Ecuación cinética de pseudo-primer orden.....	166
5.2.3. Ecuación cinética de Langmuir- Hinshelwood-Hougen-Watson.....	168
5.2.3.1 Modelo de LHHW con la reacción química como etapa controlante.....	169
5.2.3.2. Modelo de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante.....	174
5.2.3.3. Modelo de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante.....	178
5.2.3. Propuesta de un modelo considerando la formación de los productos de reacción.....	181
5.2.3.1. Bases conceptuales del modelo.....	182
5.2.3.2. Ajuste del modelo con los datos obtenidos con el catalizador comercial (E2F).....	187
5.2.3.1. Ajuste de los resultados obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto.....	196

6. ESTABILIDAD Y DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES	
Pd/CA.....	203
6.1. <i>ANÁLISIS DE LAS POSIBLES CAUSAS DE LA DESACTIVACIÓN.....</i>	205
6.1.1. Evolución de la actividad de los catalizadores.....	206
6.1.2. Modificación de las propiedades de los catalizadores con el tiempo de uso.....	209
6.2. <i>INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PROCESO EN LA DESACTIVACIÓN.....</i>	218
6.2.1. Influencia de la temperatura sobre la estabilidad de los catalizadores.....	218
6.2.2. Influencia de la relación molar H₂/DCM sobre la estabilidad de los catalizadores.....	221
6.3. <i>INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LA ESTABILIDAD DE LOS MISMOS.....</i>	224
6.3.1. Efecto del precursor de Pd.....	224
6.3.2. Efecto del contenido en Pd.....	227
6.3.3. Efecto del carbón activo empleado como soporte.....	231
6.3.4. Efecto de la reducción del catalizador sobre su comportamiento.....	233
6.3.5. Efecto de la adsorción de DCM en la actividad y estabilidad de los catalizadores.....	236
6.3. <i>ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESACTIVACIÓN.....</i>	240
6.4. <i>REGENERACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....</i>	244
7. CONCLUSIONES.....	247
8. RECOMENDACIONES.....	253
9. NOMENCLATURA.....	257
10. BIBLIOGRAFÍA.....	267

RESUMEN

RESUMEN

La contaminación atmosférica supone un importante problema medioambiental de cara a alcanzar un desarrollo sostenible. La creciente preocupación despertada en los últimos años en relación a la protección del medio ambiente ha favorecido el desarrollo de una legislación cada vez más restrictiva en lo que a emisiones contaminadas se refiere. Entre los compuestos de mayor impacto ambiental destacan los organoclorados, ya que presentan importantes efectos sobre la salud y el entorno. Entre ellos, el diclorometano constituye uno de los emitidos al medio ambiente en mayor proporción, por lo que es necesario el desarrollo de tecnologías que permitan su eliminación de las corrientes residual.

Aunque el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con diclorometano ha sido habitualmente realizado mediante procesos de combustión/incineración, estas tecnologías presentan importantes inconvenientes, entre los que destacan las elevadas temperaturas de operación requeridas para alcanzar la completa destrucción del clorado o la posibilidad de formación de productos parcialmente oxidados, cuya toxicidad puede llegar a ser mayor, incluso, que la de los compuestos de partida.

La hidrodecloración catalítica representa una interesante alternativa para el tratamiento de organoclorados presentes en efluentes gaseosos industriales. Esta técnica permite trabajar en condiciones de operación moderadas, pudiendo ser los productos de reacción eliminados por técnicas convencionales de manera segura. La aplicación de la hidrodecloración ha sido estudiada para el tratamiento de numerosos compuestos; sin embargo, la mayor parte de los trabajos se centran en corrientes puras o constituidas por una mezcla del clorado-portador, que no representan la composición habitual de los efluentes industriales.

En este trabajo se ha estudiado la hidrodecloración de diclorometano presente en baja concentración en una corriente de un gas inerte (nitrógeno). Aunque la situación más frecuente cuando se trata de efluentes gaseosos incluye la presencia de O₂, el presente estudio constituye un primer paso hacia el posible desarrollo de una tecnología prometedora que, de confirmar sus posibilidades, habrá de incluir en posteriores investigaciones, la consideración de otros factores, de forma que pueda extenderse su

aplicación, en la práctica, a un ámbito más amplio de situaciones reales, en las que la presencia, tanto de O_2 , como de vapor de agua e incluso otros posibles contaminantes adquieren una significación particular. No obstante, el carácter restringido de esta primera aproximación al estudio de la hidrodecloración como tecnología de descontaminación de gases, no excluye su aplicación, en las condiciones investigadas, a algunos casos reales, como son el tratamiento de los gases de purga de instalaciones en las que se produzcan y/o utilicen organoclorados, en las cuales las operaciones de evacuación de gases se realizan con atmósferas inertes, en general, N_2 . Así mismo, la descontaminación de suelos por arrastre con aire o desorción térmica, requiere el tratamiento de la corriente antes de su emisión final, lo que suele llevarse a cabo por adsorción con carbón activo. La regeneración del lecho adsorbente emplea, en no pocos casos, N_2 .

El presente estudio se ha llevado a cabo utilizando catalizadores de Pd soportado sobre carbón activo. Los ensayos de actividad se realizaron en un reactor de lecho fijo, que forma parte de un equipo automatizado que permite el control de las condiciones de operación (presión y temperatura) y los caudales alimentados.

En primer lugar, se realizó un estudio termodinámico de las reacciones involucradas en la hidrodecloración de DCM, considerando, de este modo, la formación de los tres productos mayoritarios (CH_4 , CH_3Cl y C_2H_6). Dicho estudio arrojó valores muy elevados de las constantes de equilibrio ($\log K > 8$) para las tres reacciones, en todo el intervalo de temperatura considerado en este trabajo, lo que permite descartar la existencia de limitaciones termodinámicas en el proceso.

Seguidamente se analizó la influencia de las condiciones de operación más significativas en la eficacia del proceso: temperatura de reacción (200 - 350 °C), presión de trabajo (1 - 3 atm), concentración de DCM tratada (500 - 2000 ppmv), relación molar H_2/DCM (15 - 490) y tiempo espacial (0,2 - 6,6 kg.h.mol⁻¹). Los ensayos se realizaron empleando un catalizador comercial suministrado por la empresa Engelhard S.r.l., con un contenido en Pd de 0,5 %.

En todos los ensayos realizados, el producto de reacción mayoritario fue el metano y, en menor proporción, se obtuvieron monoclorometano, etano y etileno. La

selectividad obtenida hacia los productos de reacción varía sensiblemente en función de las condiciones de operación empleadas.

El incremento de la temperatura de reacción influyó en la conversión de DCM alcanzada, aumentando ésta en todo el intervalo estudiado. Sin embargo, la selectividad total a productos de reacción no halogenados ($\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$) y la correspondiente a monoclorometano apenas sufrió variaciones. Sí se observa un aumento de la formación de compuestos C2 (etano o etileno) frente al metano con el incremento de la temperatura de operación.

Los resultados obtenidos sugieren que la formación del único producto clorado de reacción y la de los compuestos no halogenados tiene lugar a través de reacciones en paralelo. Así, se propone la formación de los productos de reacción no halogenados a través de la especie CH_2^{**} adsorbida sobre la superficie del catalizador, mientras que el monoclorometano se formaría a partir de la especie CH_2Cl^* . El aumento de la selectividad a compuestos C2 con la temperatura de operación, en detrimento del CH_4 , se justifica por encontrarse la dimerización de las especies CH_2^{**} más favorecida que su hidrogenación en esas condiciones.

A pesar de alcanzarse mayores eficacias en la eliminación de DCM a elevadas temperaturas, a más de 300 °C se produce un sensible desfase en el balance de carbono, lo que parece estar asociado a un proceso de quimisorción sobre el catalizador y a la formación de compuestos poliméricos (coque). Por ello, los ensayos para evaluar la actividad de los distintos catalizadores se realizaron a 250 °C, asegurándose así una mayor eliminación de DCM a través de la reacción.

La presión de trabajo no dio lugar a cambios significativos en la conversión de DCM ni en la selectividad a los diferentes productos de reacción, en el intervalo ensayado en este trabajo. Puesto que el incremento de presión supone un aumento del coste del proceso, se seleccionó 1 atm como el valor más adecuado para llevar a cabo la reacción.

Por otro lado, se analizó la influencia de la concentración de diclorometano contenida en la corriente de gas que se alimenta al reactor. Se observó un aumento de la

conversión con la concentración entrante hasta unas 1000 ppmv de diclorometano, nivel a partir del cual la conversión alcanzada apenas varía. Esta tendencia es similar a la observada al aumentar la presión de reacción de 1 a 2 atm, lo cual resulta lógico ya que, en ambos casos se duplica la presión parcial del compuesto clorado. Para el intervalo de concentraciones de DCM estudiado, no se observan modificaciones importantes en la selectividad a monoclorometano y productos no halogenados, lo que refuerza la hipótesis de que el proceso de hidrodecloración tiene lugar a través de reacciones en paralelo sobre la superficie del catalizador.

Un incremento de la relación molar H_2/DCM entre 15 y 100 se tradujo en una notable mejora de la conversión de contaminante, viéndose los valores de ésta prácticamente duplicados. Para proporciones mayores de H_2 el incremento de la conversión resultó paulatinamente atemperado. En lo que se refiere a la selectividad hacia productos de reacción, el aumento de la relación molar de H_2/DCM de 15 a 100 provocó una disminución de la selectividad a etano, en beneficio, principalmente, del metano formado. A su vez, la selectividad a monoclorometano se encuentra ligeramente favorecida con el aumento de la concentración de H_2 , alcanzando para relaciones H_2/DCM valores en torno al 16 %. Con el fin de alcanzar una elevada conversión de DCM y la máxima selectividad hacia compuestos no halogenados, se seleccionó una relación H_2/DCM de 100 como la más apropiada para llevar a cabo el proceso.

La eliminación de DCM de la corriente tratada aumenta sensiblemente con el tiempo espacial. La combinación de elevados tiempos espaciales (3 kg.h.mol^{-1}) y temperaturas de operación (350°C), permitió alcanzar conversiones prácticamente completas del contaminante. La aparición de etileno cuando se trabaja con bajos tiempos espaciales y a elevadas temperaturas de reacción, así como el aumento de la selectividad a etano cuando se aumenta el tiempo espacial, en detrimento de la correspondiente a etileno, sugieren que éste constituye un intermedio de reacción que se hidrogena a etano cuando la relación de catalizador a reaccionante es suficientemente alta.

A partir de los ensayos anteriores se seleccionaron las condiciones de operación más representativas para evaluar la actividad de varios catalizadores preparados en el laboratorio. De este modo, se fijaron como condiciones de trabajo una temperatura de

reacción de 250 °C, presión atmosférica, 1,7 kg.h.mol⁻¹ de tiempo espacial, 100 de relación molar H₂/DCM y una concentración inicial de clorado de 1000 ppmv.

La comparación de la actividad de los catalizadores permitió optimizar el método de preparación con el objetivo de conseguir la máxima conversión de DCM. Por otro lado, la caracterización de los catalizadores arrojó información acerca de algunas de las propiedades que determinan su comportamiento en el proceso.

Aunque todos los catalizadores preparados resultaron eficaces, el procedimiento de preparación utilizado determina algunas diferencias importantes en la actividad y selectividad de los mismos. Entre las variables de preparación estudiadas, el precursor de Pd y el contenido en fase activa, fueron las que mayor influencia ejercieron sobre el comportamiento de los catalizadores. El método de impregnación de la sal de Pd sobre el soporte (a mojado incipiente o en exceso de disolución), o el carbón activo utilizado como soporte (Erkimia o Chemviron), no dieron lugar a modificaciones importantes en las propiedades de los catalizadores, ni tampoco en su actividad durante la reacción.

Para evaluar la influencia del precursor de Pd sobre la actividad de los catalizadores se eligieron como sales PdCl₂ y Pd(NO₃)₂, siendo los preparados con la primera de ellas los que mostraron una mayor actividad y una menor selectividad a monoclorometano.

El efecto del contenido en Pd sobre la actividad se analizó a partir de los ensayos realizados con una serie de catalizadores preparados con porcentajes de Pd entre 0,2 y 1,2 %, por impregnación a mojado incipiente, con PdCl₂. El aumento del contenido en Pd en los catalizadores provocó, como cabría esperar, un incremento en la conversión de DCM, aunque no existe una relación lineal entre ambas. De este modo, la mayor actividad específica (por unidad de masa de Pd), se alcanzó con el catalizador de menor contenido en fase activa (0,2 %). Por otro lado, el aumento en el contenido en fase activa parece modificar la selectividad a los productos de reacción, incrementándose sensiblemente la selectividad a etano en detrimento de la correspondiente a metano.

En general, los resultados de los ensayos de caracterización revelan que la mayor actividad específica en los catalizadores Pd/CA está directamente relacionada

con una mayor presencia de Pd^{n+} superficial y un alto grado de dispersión de la fase activa en el catalizador. Estas características parecen determinar una mayor formación de compuestos C2 a partir de la especie CH_2^{**} adsorbida. A su vez, los catalizadores que presentan un mayor número de centros activos favorecen la formación de etano en detrimento de etileno.

A partir de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador comercial a distintas temperaturas y tiempos espaciales, se propuso un modelo cinético que describe adecuadamente el proceso. Antes de abordar el estudio cinético se analizaron las posibles limitaciones difusionales. De esta manera se estimaron los coeficientes de transferencia de materia entre el gas y la superficie del catalizador y la difusividad efectiva en el interior de la partícula. Los resultados obtenidos permiten excluir las etapas de transferencia de materia como controlantes de la velocidad del proceso en las condiciones de operación ensayadas. Estos resultados fueron corroborados a partir de experimentos en los que se variaron el tamaño de partícula del catalizador y la velocidad de paso del gas.

Una vez confirmado el régimen de control químico se abordó la elaboración de un modelo cinético, en base a distintas aproximaciones. Primeramente, se determinó la energía de activación aparente, mediante el método de las velocidades iniciales, obteniéndose valores en torno a 40 kJ.mol^{-1} , similares a los referenciados en la bibliografía para esta reacción. De acuerdo con la misma, se analizó, en primera instancia, un modelo de pseudo primer orden, que resultó adecuado para describir el proceso, únicamente, a bajos tiempos espaciales. Dadas las características de la reacción (gas-sólido), se propusieron distintos mecanismos basados en un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando, en cada caso, las etapas de adsorción de reactivo, reacción química superficial o desorción de productos como las limitantes del proceso. Los ajustes así obtenidos reproducen, en todos los casos, los datos experimentales, pero sólo se obtuvieron parámetros de ajuste con sentido físico con el que considera la adsorción de reactivo como etapa controlante.

Una vez establecido un modelo que describe adecuadamente la velocidad de desaparición de DCM y, analizando la evolución de los productos de reacción con el tiempo espacial, se propuso un esquema de reacción basado en la formación de una

serie de especies intermedias adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Excepto la velocidad de desaparición de DCM, todas las etapas de reacción involucradas en el proceso fueron descritas de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden. El ajuste de los resultados experimentales al modelo propuesto permitió verificar que el mismo reproduce adecuadamente los resultados obtenidos con el catalizador comercial en el intervalo de temperaturas de 200 a 300 °C, observándose una ligera desviación a temperaturas superiores. La consistencia del modelo se corroboró con el ajuste de los resultados obtenidos con un catalizador preparado en el laboratorio con un contenido en Pd similar (0,5 %).

Finalmente, se analizó la estabilidad de los catalizadores ensayados, observándose un significativo descenso de la misma en un tiempo relativamente corto (10 – 15 h), a partir del cual el comportamiento parece más estable. Para conocer las causas que provocan dicha desactivación, se analizaron algunas de las propiedades físico-químicas de los catalizadores antes y después de la reacción. Los resultados obtenidos indicaron que la deposición de coque sobre la superficie del catalizador y el aumento de la relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{n+}$ son las principales causas de la pérdida de actividad de los catalizadores estudiados.

La velocidad de desactivación se ha descrito mediante un modelo empírico que considera una importante disminución de los centros activos con el tiempo de operación durante los primeros momentos de la reacción, así como una actividad residual. Este modelo describe adecuadamente la evolución de la actividad con el tiempo de uso del catalizador. De este modo, se completó el modelo cinético propuesto, permitiendo calcular la velocidad de desaparición de DCM, en unas condiciones dadas, a distintos tiempos de operación.

La regeneración de los catalizadores resultó sencilla mediante un tratamiento en corriente de aire ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, c.n.) a 250 °C durante 2 horas. De este modo, es posible recuperar prácticamente la actividad inicial de los catalizadores preparados. Este resultado confiere al proceso estudiado una mayor viabilidad, ya que resulta posible mantener una alta conversión de DCM, operando en ciclos alternativos de reacción y regeneración.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

La hidrodechloración catalítica (HDC) constituye una tecnología prometedora para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos organoclorados. En contraste con otras técnicas, los productos de reacción resultan siempre menos tóxicos que los de partida. Por otro lado, el proceso transcurre en condiciones moderadas de presión y temperatura, lo que implica, en principio, un coste aceptable en la aplicación práctica del proceso.

En el presente trabajo se pretende estudiar la aplicación de la hidrodechloración catalítica a corrientes gaseosas que contienen diclorometano (DCM) a bajas concentraciones; utilizando, para ello, catalizadores de paladio soportado sobre carbón activo (Pd/CA). La aplicación de este proceso se encuentra limitada a corrientes en las que el oxígeno no esté presente, ya que los catalizadores de Pd favorecen su reacción con el hidrógeno utilizado como agente reactivo en el proceso de hidrodechloración. Esta reacción implicaría la formación de agua, acompañada de un importante desprendimiento de calor, reduciendo, al mismo tiempo, la eficacia del proceso de hidrodechloración.

La generación de corrientes de gases inertes contaminadas con diclorometano resulta habitual durante los procesos industriales en los que se utiliza este compuesto. La limpieza periódica de las instalaciones mediante el arrastre del compuesto con un gas inerte (habitualmente nitrógeno) da lugar a una corriente gaseosa diluida que es necesario tratar antes de su emisión a la atmósfera. Otra fuente habitual de corrientes gaseosas contaminadas con diclorometano en las que el oxígeno no está presente lo constituyen los procesos de regeneración de adsorbentes o el stripping de disoluciones, ya que la presencia de oxígeno puede dar lugar a fenómenos de combustión no deseados.

La aplicación del proceso de hidrodechloración de diclorometano requiere tanto la optimización de las variables de operación, como la selección de un catalizador adecuado que resulte activo y selectivo en la reacción. Entre los catalizadores habitualmente utilizados en las reacciones de hidrodechloración, el paladio soportado sobre carbón activo representa una opción interesante, ya que la elevada capacidad del

Pd para provocar la ruptura del enlace C-Cl, unida a su afinidad hacia el H₂, lo convierten en uno de los metales más activos para catalizar este tipo de reacciones. Por su parte, el carbón activo presenta unas características físico-químicas muy adecuadas para actuar como soporte, dadas su estabilidad, alta superficie específica y química superficial, que favorece su interacción con la fase activa; todo ello, facilita la preparación de catalizadores con una buena dispersión de fase activa.

En el presente estudio de hidrodecloración de diclorometano se analiza la influencia de las condiciones de operación (temperatura, presión, concentración de contaminante, relación molar H₂/DCM y tiempo espacial) sobre la eficacia del proceso, utilizando para ello un catalizador de Pd/CA comercializado por la empresa Engelhard S.r.l.

Una vez seleccionadas las condiciones de operación óptimas, se investigó la preparación de catalizadores de Pd/CA en el laboratorio. En este punto se estudian el método de incorporación de la fase activa sobre el soporte, el precursor de Pd utilizado, el contenido en fase activa de los catalizadores y el carbón activo utilizado como soporte. La influencia de estas variables sobre la actividad de los catalizadores se analizará en relación con las propiedades físico-químicas más significativas de los mismos.

Con el fin de disponer de la información necesaria para el diseño, se estudiará la cinética del proceso, analizando previamente las etapas físicas del mismo. Una vez establecidas las condiciones que permiten descartar la existencia de limitaciones difusionales, se propondrá un mecanismo de reacción, a partir del cual se desarrollarán las ecuaciones cinéticas que permitan predecir, tanto la eliminación de diclorometano, como la formación de los distintos productos de reacción. El modelo cinético propuesto se validará con los resultados experimentales obtenidos, tanto con el catalizador comercial, como con uno de los preparados en el laboratorio. Si el modelo reproduce adecuadamente los resultados experimentales, las constantes obtenidas representan una valiosa información para un posible escalado del proceso.

La desactivación experimentada por los catalizadores de Pd/CA durante la hidrodecloración de diclorometano puede suponer una de las principales limitaciones de

cara a su aplicación práctica. La mejora de la estabilidad del sistema catalítico requiere, en primer lugar, establecer las causas que dan lugar a esta pérdida de actividad. Por ello, se analizarán las características físico-químicas más relevantes de los catalizadores, antes y después de la reacción. Se considerará el efecto de las condiciones de operación (temperatura y relación molar de H_2/DCM) y de las variables de preparación del catalizador (precursor de Pd y tipo de carbón activo utilizado como soporte), en la desactivación experimentada por los catalizadores. Asimismo, se estudiará la influencia de los pretratamientos de reducción y adsorción sobre la estabilidad del catalizador. Sobre estas bases, se investigará la regeneración del mismo.

Paralelamente, se estudiará la cinética de la desactivación, a fin de acoplar una expresión representativa de la misma al modelo cinético del proceso, de forma que pueda predecirse la evolución de las especies implicadas en la hidrodecloración de diclorometano con el tiempo de operación.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La explotación intensiva de los recursos naturales, la industrialización y el proceso de urbanización de grandes áreas territoriales contribuyen al aumento de emisiones de compuestos contaminantes al medio ambiente. La gran preocupación que este tema ha despertado en los últimos años ha obligado a los diferentes países a desarrollar una legislación cada vez más estricta para controlar la emisión de numerosos contaminantes (Binner et al., 2005, Kiely et al., 1999). Del mismo modo, el sector industrial se encuentra sometido, cada vez en mayor medida, a la presión ejercida por los consumidores que demandan productos elaborados siguiendo criterios de protección ambiental. Esta situación ha provocado no sólo un ajuste más restrictivo de los límites de emisión de ciertos compuestos contaminantes, sino que ha llevado a la modificación de numerosos procesos industriales con el fin de minimizar su impacto ambiental.

A pesar de la mayor concienciación social desarrollada en los últimos años respecto a la protección del medio ambiente, la adecuación de los procesos industriales a las mejores técnicas de producción y la reducción de las emisiones de compuestos contaminantes son acciones que requieren altas inversiones económicas. De hecho, muchos procesos continúan emitiendo cantidades importantes de diversos contaminantes, lo que evidencia la necesidad de desarrollar tecnologías más limpias, efectivas y económicamente viables que permitan la eliminación o minimización de compuestos contaminantes de los efluentes industriales antes de su emisión.

Entre los grupos de contaminantes que mayor preocupación han despertado en los últimos años se encuentran los compuestos organoclorados. El presente Trabajo de investigación se inscribe en la línea seguida actualmente en la Unión Europea para reducir las emisiones al medio ambiente de este tipo de compuestos mediante la aplicación de las mejores tecnologías disponibles, política que resulta común a la mayoría de los países industrializados.

1.1. CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS

Los derivados organoclorados son compuestos orgánicos que contienen, al menos, un átomo de cloro en su estructura. La gran preocupación despertada en los últimos años respecto a su emisión radica en los graves efectos que pueden ocasionar sobre la salud y el medio ambiente (Ramamoorthy et al., 1997). Este grupo de contaminantes incluye una gran cantidad de compuestos cuya toxicidad y carácter cancerígeno han sido claramente demostrados (Goldberg et al., 1991; Tancrede et al., 1987), efectos que se ven agravados por su baja velocidad de degradación en suelos y aguas. Por otro lado, se trata de compuestos con gran estabilidad y actividad fotoquímica capaces de generar radicales libres en la atmósfera (Goldberg et al., 1991; Tancrede et al., 1987; Hayes et al., 1991), participando en el agotamiento de la capa de ozono estratosférico. Asimismo, están implicados en el calentamiento global de la Tierra ya que afectan a la emisión y absorción de las radiaciones solares a través de la atmósfera. Además, los compuestos orgánicos clorados volátiles contribuyen a la formación del denominado “smog” fotoquímico (Goldberg et al., 1991; USEPA, 1991).

En los últimos años, los organoclorados han sido producidos en grandes cantidades, ya que un buen número de ellos están implicados en diversos procesos industriales. Esta situación favorece la generación de residuos que son emitidos al medio ambiente a través de corrientes líquidas o gaseosas, con un alto potencial contaminante.

La relevancia medioambiental de los compuestos organoclorados se ve reflejada en el informe de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) relativo a “Clean Air Act Amendments” (CAAA), de 1990, en el que se identificaron 189 contaminantes atmosféricos considerados sospechosos de causar cáncer u otros problemas serios para la salud. Este informe define cinco categorías de contaminantes orgánicos, de las que todas, exceptuando los derivados nitrogenados, incluyen organoclorados (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Compuestos organoclorados contaminantes definidos por la EPA en el Título III del CAAA (USEPA, 2001).

GRUPO		COMPUESTO
ALIFÁTICOS Y CÍCLICOS	Saturados	Cloroetano Cloroformo Clorometano 1,2-dicloroetano 1,1-dicloroetano Diclorometano 1,2-dicloropropano Hexacloroetano 1,1,2,2-tetracloroetano Tetracloruro de carbono 1,1,1-tricloroetano 1,1,2-tricloroetano
	Insaturados	Cloropreno Cloruro alílico Cloruro de vinilo 1,1-dicloroetileno 1,3-dicloropropeno Hexaclorobutadieno Hexaclorociclopentadieno
AROMÁTICOS		Benzotricloruro Bifenilos policlorados Cloruro de bencilo Clorobenceno 1,4-diclorobenceno Hexaclorobenceno 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina 2,3,7,8-tetraclorodibenzo furano 1,2,4-triclorobenceno
OXIGENADOS		Ácido dicloroacético Clorometil metil éter Dicloroetil éter 1-cloro-2,3-epoxipropano 2-cloroacetofenona
PESTICIDAS Y HERBICIDAS		Más de 10

Entre la gran variedad de compuestos clasificados como organoclorados, uno de los grupos más importantes es el constituido por los cloroalifáticos. Esta familia de compuestos se utiliza en numerosos procesos químicos y sus particulares propiedades físico-químicas los hacen difícilmente sustituibles por compuestos de menor impacto ambiental. La elevada reactividad de este grupo de compuestos y su elevada capacidad como disolventes, explican su importancia en la industria química, interviniendo en la formulación de numerosos productos. Entre los organoclorados con mayor aplicación industrial se encuentran el tricloroetileno, tetracloroetileno y diclorometano, lo que determina su presencia en numerosas corrientes residuales. La emisión de estos compuestos ocurre principalmente a través de corrientes gaseosas, por lo que se consideran uno de los principales grupos de contaminantes atmosféricos.

A pesar del desarrollo de una legislación cada vez más estricta en cuanto al uso y emisión de compuestos organoclorados, las cantidades en que se producen ponen de manifiesto lo complicado de su sustitución por productos menos dañinos para el medio ambiente. En el caso del diclorometano, su producción mundial ha disminuido muy ligeramente en los últimos cinco años, manteniéndose todavía en torno a las 500.000 t/a (EuroChlor, 2007).

1.1.1. Diclorometano

El diclorometano, CH_2Cl_2 (DCM), es un compuesto organoclorado altamente volátil, singularidad que, unida a su gran capacidad disolvente, a su baja corrosividad sobre los metales y su carácter no inflamable, justifica su demanda en un buen número de procesos industriales.

La producción de diclorometano se lleva a cabo generalmente por cloración de metanol, obteniéndose como compuesto intermedio monoclorometano. También se fabrica por hidrocloración directa del metano (USEPA, 1994), obteniéndose en este caso cloruro de hidrógeno como subproducto, lo que limita esta vía a aquellos casos en los que la producción de HCl se justifique por su aplicación posterior en otras operaciones.

Las particulares propiedades físicas y químicas del diclorometano (gran estabilidad, no inflamabilidad, elevada capacidad de extracción, bajo punto de ebullición, etc.), y el hecho de no haber sido sustituido aún de forma satisfactoria por otros productos menos perjudiciales para la salud y el medio ambiente, hacen que este compuesto se encuentre entre los disolventes clorados con más aplicaciones en la actualidad (HSIA, 2003), entre las que cabe destacar:

- Industria química y farmacéutica. El diclorometano se utiliza como disolvente en numerosas reacciones y en el aislamiento de intermedios o productos de reacción.
- Decapantes. En las formulaciones basadas en diclorometano éste supone entre un 70 y un 90 % del producto, estando constituido el resto por disolventes orgánicos, tensioactivos, emulsificantes y agentes activantes alcalinos o ácidos. Estos decapantes presentan como ventajas no ser inflamables, un precio razonable y una rápida acción a temperatura ambiente.
- Aerosoles. El diclorometano se comenzó a usar como componente de estos productos hacia mediados de los años 70, para sustituir a los CFCs.
- Adhesivos. El diclorometano se usa como disolvente en estos productos para sustituir al 1,1,1-tricloroetano.
- Otras aplicaciones. Incluyen desengrasado y limpieza de metales, limpieza en seco, agentes extractivos en la industria alimentaria, tratamiento de superficies, procesos de polimerización (policarbonatos, ésteres de celulosa, fibras y películas de triacetato), y componente de refrigerantes.

Aunque el diclorometano puede formarse por vía natural; sus emisiones proceden muy mayoritariamente de las industrias química y farmacéutica, fabricación de metales, industria textil, fabricación de plásticos, etc. Diversos productos de consumo incluyen en su formulación éste compuesto (NIOSH, 2005). La combustión de biomasa supone un pequeño aporte a las emisiones de DCM (OMS, 2000; USEPA, 1984).

Las emisiones de diclorometano durante su manufactura y uso se producen principalmente a la atmósfera (86 %) y en menor grado al suelo (12 %) y al agua (2 %)

(ATSDR, 2000). Por lo tanto, son las emisiones atmosféricas las que suponen un mayor problema ambiental en términos cuantitativos, y el desarrollo de técnicas para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas por este compuesto ha despertado una gran preocupación en los últimos años. Por otro lado, la degradación del diclorometano en la atmósfera ocurre a través de su reacción con radicales hidroxilo generados fotoquímicamente y es muy lenta, siendo el tiempo de vida medio de este compuesto 130 días (ATSDR, 2000), lo cual permite su difusión y transporte a distancias considerables desde el foco emisor.

Las cantidades emitidas, junto a los riesgos de este compuesto para la salud, han llevado a la USEPA a incluir al diclorometano entre los 17 compuestos químicos altamente peligrosos definidos en el Programa 33/50 de Reducción de Emisiones, clasificándolo además como sustancia probablemente cancerígena. La misma decisión ha sido adoptada o asumida por otras instituciones importantes, como el Instituto Nacional para la Salud y Seguridad en el Trabajo de EE.UU. (NIOSH, 2005), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, 1999).

Unidas a estas consideraciones, una creciente concienciación social sobre el medioambiente y, en particular, sobre los daños que los disolventes clorados pueden provocar, han llevado al establecimiento de límites, cada vez más exigentes, en lo que se refiere a la emisión y presencia en el medio ambiente del diclorometano (NIOSH, 2005), así como a la exposición máxima a la que puede someterse el ser humano sin que suponga riesgos para su salud:

- La OMS publicó en el año 2000 unas Guías para la Calidad del Aire, dónde fijaba como valor de referencia para el diclorometano 3 mg.m^{-3} durante un tiempo promedio de 24 horas, para evitar riesgos significativos para la salud (OMS, 2000).
- La USEPA exige la notificación de las emisiones puntuales superiores a 1000 lb de diclorometano y recomienda que la exposición de niños a este compuesto no supere los 10 mg.L^{-1} durante 1 día o 2 mg.L^{-1} durante un periodo de 10 días. (USEPA, 2001).

- La OSHA (Agencia Estatal de Seguridad y Salud de EE.UU.) fijó, en 1999, el límite permisible de exposición durante una jornada de trabajo de 8h, 40 horas semanales en 25 ppmv; y en 125 ppmv para una breve exposición al compuesto, inferior a 15 minutos (OSHA, 1999).
- El NIOSH recomendó en 1999 mantener la concentración de este compuesto lo más baja posible (NIOSH, 2007).

En la misma línea, desde el Protocolo de Montreal (relativo a las sustancias que afectan a la capa de ozono), firmado en 1987, la Unión Europea ha ido desarrollando una legislación cada vez más exigente que regula la emisión del diclorometano, ya sea de manera específica (Directiva 96/61/CE, Decisión 2000/479/CE), como compuesto orgánico volátil (Directiva 94/63/CE, Directiva 2001/81/CE), o como disolvente orgánico (Directiva 1999/13/CE).

La legislación europea que afecta a las emisiones de diclorometano ha ido incorporándose al derecho español a través de la Ley 16/2002, el Programa Nacional de Reducción de Emisiones, 2003, el Real Decreto 117/2003 y el Real Decreto 2102/1996. En esta línea, el Proyecto de Ley 121/000122, del 2 de febrero de 2007, relativo a la Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera, pretende establecer las bases jurídicas para el control de la contaminación atmosférica en el territorio español. Según la legislación específica que afecta al diclorometano en España y de acuerdo con los requisitos establecidos en la Decisión 2000/479/CE, ha de notificarse ante la Comisión Europea, en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (MMA, 2001), cualquier emisión que supere el valor límite umbral a la atmósfera, de 1000 kg.año⁻¹ y al agua de 10 kg.año⁻¹, por parte de las industrias que utilizan este compuesto.

Dado que el diclorometano se considera un compuesto orgánico volátil, en España se ha previsto una reducción del 57 % en sus emisiones desde el año 2000 al 2010, con el fin de alcanzar el objetivo de reducir el total de las emisiones de este tipo de compuestos hasta 662 kg/a en el año 2010 (Programa Nacional de Reducción de Emisiones, 2003; Real Decreto 2102/1996). A su vez, al tratarse de un compuesto ampliamente utilizado como disolvente, se encuentra sometido a los umbrales de consumo y límites de emisión fijados por la legislación en función de la actividad

industrial en la que sea utilizado (Real Decreto 117/2003; Proyecto de Ley 121/000122, de 2007).

A pesar de existir una legislación cada vez más restrictiva y una mayor concienciación social en lo que se refiere al daño que pueden causar al medio ambiente los organoclorados, grandes cantidades de estos compuestos siguen siendo emitidas, principalmente a la atmósfera, en la actualidad (USEPA, 2001). En el caso concreto del diclorometano, el EPER-España correspondiente al último año publicado (2005) indica que siete industrias superaron el valor límite umbral establecido de acuerdo a la (Ley 16/2002). Según este informe, seis complejos superaron el valor límite umbral de emisión a la atmósfera de cloruro de metileno con un total de 878.000 kg.

Resulta evidente, por tanto, la necesidad de reducir el impacto de los organoclorados sobre el medio ambiente, para lo cual es necesario conjugar su sustitución en aquellos procesos donde sea posible por compuestos menos tóxicos con la aplicación de tratamientos eficaces y viables sobre los efluentes industriales en los que estos compuestos están presentes, antes de su emisión a la atmósfera.

1.2. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES DE CORRIENTES GASEOSAS CONTAMINADAS POR ORGANOCLORADOS

Entre los métodos actualmente implantados para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con organoclorados se distinguen dos enfoques claramente diferenciados: los tratamientos no destructivos (adsorción, absorción y condensación), que permiten la recuperación de los compuestos, y los destructivos (incineración o combustión catalítica y biofiltración), en los que los compuestos son transformados. En muchas ocasiones, las tecnologías anteriores se utilizan de forma conjunta para mejorar la eficacia de la eliminación de los compuestos organoclorados.

A pesar de su implantación, estos procesos presentan una serie de limitaciones técnico-económicas y/o ambientales. Por una parte, las bajas concentraciones habituales en los efluentes residuales reducen la eficacia y viabilidad de las operaciones de separación física. En cuanto a la incineración, deben considerarse los altos valores de energía de activación que caracterizan a la combustión de organoclorados, frente a los

correspondientes hidrocarburos (Blanco et al., 1999). Además, esta opción, presenta notables incertidumbres en cuanto a su compatibilidad ambiental, derivadas del riesgo de formación de policlorodibenzodioxinas o policlorodibenzofuranos (PCDD/F), sobre todo en el caso de la incineración catalítica, que opera a menores temperaturas. En los últimos años se han desarrollado diversas tecnologías que pretenden superar estas limitaciones. Entre los procesos actualmente investigados destaca la hidrodecloración catalítica, tecnología que permite tratar un amplio intervalo de concentraciones de estos compuestos trabajando a temperatura y presión moderadas. Asimismo, los productos de reacción resultan menos tóxicos que los generados en los procesos de oxidación.

1.2.1. Tecnologías no destructivas

La recuperación de los compuestos organoclorados utilizando tecnologías no destructivas resulta interesante desde un punto de vista económico cuando el compuesto recuperado posee un alto valor añadido. En este tipo de procesos no se consigue la destrucción del compuesto organoclorado y se genera un residuo que debe ser tratado antes de su eliminación final. Su aplicación para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos de bajo valor se encuentra muy limitada, particularmente a bajas concentraciones. Dado que estas operaciones se basan en la transferencia del contaminante a otra fase, el equilibrio termodinámico y las condiciones de la corriente gaseosa a tratar, limitan, en la práctica, sus posibilidades de aplicación. A pesar de ello, es frecuente el empleo de este tipo de técnicas para concentrar el compuesto organoclorado, que finalmente se elimina mediante alguna técnica destructiva.

1.2.1.1. Adsorción

La adsorción se basa en la transferencia de los contaminantes presentes en una corriente gaseosa a la superficie de un adsorbente sólido. Las tecnologías actualmente implantadas incluyen procesos en los que el modo de operación varía sensiblemente (fluidización del adsorbente, circulación de éste a través de la corriente gaseosa o el paso de la corriente de gas contaminada a través de un lecho fijo), siendo los lechos fijos los sistemas más empleados (Kiely et al., 1999).

En las aplicaciones industriales de la adsorción se emplean diversos sólidos que poseen poros de dimensiones cercanas a las moleculares con el fin de conseguir una adsorción selectiva de los compuestos organoclorados. Entre los adsorbentes más utilizados destacan los sólidos microporosos como carbones activos, zeolitas, sílice microporosa, etc. (Hernandez et al., 2005). El carbón activo es el adsorbente más utilizado, dado su menor coste, en general en torno a 1 €.kg⁻¹, su elevada capacidad de adsorción, su resistencia química y su estabilidad térmica. (Calvo, 2004; Ruddy et al., 1993). Por otro lado, este tipo de adsorbente puede ser regenerado mediante procesos sencillos, lo que resulta esencial desde un punto de vista económico. El coste moderado del proceso y las altas eficacias alcanzadas en condiciones adecuadas, han favorecido una amplia implantación de esta técnica en diversas industrias (De la Fuente et al., 1998).

La aplicación del proceso de adsorción a corrientes gaseosas contaminadas con diclorometano ha sido estudiada para efluentes de la industria química, farmacéutica y de recubrimiento de superficies (Subrenat et al., 2006; Guenther et al., 2002). La mayor parte de los estudios realizados utilizan como adsorbentes materiales carbonosos (Subrenat et al., 2006; Guenther et al., 2002; Azou et al., 1991-b) alcanzando eficacias superiores al 95 % cuando se optimizan las condiciones de operación (temperatura, caudal de gas y concentración de contaminante).

El principal inconveniente de la adsorción es que supone la transferencia del compuesto contaminante del gas residual al adsorbente, que queda convertido en un residuo peligroso, cuya adecuada gestión (regeneración o destrucción) resulta necesaria.

1.2.1.2. Absorción

La absorción, o lavado de gases, constituye una técnica de carácter no destructivo en la que la corriente gaseosa contaminada se pone en contacto con un líquido no volátil con elevada afinidad por los compuestos organoclorados, en una columna de absorción, produciéndose la transferencia de los compuestos de la corriente gaseosa al seno del líquido (Russell et al., 1996; Urdí et al., 1993).

El proceso de absorción suele llevarse a cabo en torres de rociado o en columnas de relleno, para favorecer el contacto entre la fase líquida y el gas a tratar, mejorando, así, la transferencia del contaminante a la fase líquida. Como absorbentes suelen utilizarse disolventes con baja presión de vapor, normalmente orgánicos, en el caso de contaminantes organoclorados.

Para el diseño del equipo de absorción es necesario conocer los datos de equilibrio, lo que complica su aplicación a corrientes contaminadas con mezclas de compuestos organoclorados. Aunque esta técnica trabaja, en general, con un bajo consumo de energía y una alta eficacia ($> 95-98 \%$), no resulta eficaz para bajas concentraciones ($< 500 \text{ ppmv}$) o caudales de gas ($< 2000 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), lo que limita considerablemente su aplicación al tratamiento de corrientes reales. Al igual que ocurre en la adsorción, tras el tratamiento de la corriente contaminada, el absorbente debe ser regenerado o gestionado adecuadamente. Por otro lado, en función de las características físico-químicas del adsorbente, existe la posibilidad de que durante el proceso parte de éste pase a la corriente gaseosa tratada, creándose un problema de contaminación secundaria (De la Fuente et al., 1998).

El tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con diclorometano ha sido estudiado por distintos autores (Azou et al., 1990, Konarski et al., 1987; Armand et al., 1990; Azou et al., 1991-a). Los absorbentes utilizados habitualmente incluyen diferentes compuestos orgánicos con punto de ebullición elevado (polietilenglicoles, aceite de silicona, etc.) Esta característica facilita la regeneración del absorbente por arrastre con una corriente gaseosa, recuperando así el diclorometano o concentrando el compuesto para su posterior tratamiento mediante alguna técnica destructiva.

1.2.1.3. Condensación

El tratamiento de efluentes gaseosos contaminados con organoclorados se lleva a cabo, en muchas ocasiones, por condensación. El proceso requiere reducir la temperatura de los gases por debajo del punto de condensación del compuesto organoclorado, de manera que éste se elimina de la corriente gaseosa pudiendo ser recuperado como líquido a la salida del equipo (Dunn et al., 1994).

Los sistemas industriales pueden ser de contacto directo o indirecto. En los primeros, la corriente de fluido refrigerante entra en contacto con el gas a tratar; mientras que en el segundo, ambos fluidos se encuentran separados por una superficie sólida. En el tratamiento de gases contaminados con organoclorados se suelen utilizar los equipos de contacto indirecto, evitando de este modo los posibles problemas de contaminación de los dos fluidos (Kiely et al., 1999).

La eficacia en el proceso de condensación se encuentra limitada por la concentración del organoclorado en la corriente tratada, siendo necesarias elevadas concentraciones de contaminante (> 5000 ppmv) para alcanzar eficacias de eliminación moderadas (50-90 %). Asimismo, caudales de gas elevados ($> 20.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) reducen la viabilidad del proceso (De la Fuente et al., 1998).

Cuando el compuesto organoclorado tiene un alto valor añadido, su recuperación puede compensar los elevados costes de operación. Sin embargo, cuando existen varios compuestos en la corriente gaseosa difícilmente separables, se obtiene un residuo líquido que requiere de un tratamiento posterior. Este hecho, unido a la limitación del proceso al tratamiento de corrientes gaseosas cuyo flujo y concentración se mantengan estables, suponen graves inconvenientes de cara a su aplicación (De la Fuente et al., 1998).

Existen diversos trabajos orientados a la recuperación de diclorometano de efluentes gaseosos industriales por condensación (Longoni et al., 1994; Stade et al., 1992). El fluido refrigerante, habitualmente N_2 líquido, permite disminuir la temperatura de la corriente gaseosa hasta -80 a -90 °C, obteniéndose, en estas condiciones, altas eficacias.

1.2.2. Tecnologías destructivas

La aplicación de técnicas que permitan la transformación del organoclorado en compuestos menos tóxicos supone una alternativa importante a los procesos en los que el contaminante se transfiere de una fase a otra sin sufrir transformación alguna. Las técnicas destructivas más empleadas o investigadas incluyen la oxidación de los compuestos (incineración o combustión catalítica) y el tratamiento biológico.

1.2.2.1. Incineración

La incineración (o combustión) es una de las tecnologías más ampliamente estudiadas para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados. Este tratamiento pretende la transformación completa de los derivados clorados para formar CO_2 , H_2O y HCl . A pesar de su implantación, las elevadas temperaturas requeridas para alcanzar la oxidación completa de los compuestos organoclorados ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$), constituyen un punto crítico desde un punto de vista técnico-económico. Asimismo, cuando la corriente tratada tiene bajas concentraciones de compuestos orgánicos y/o una alta humedad la incineración requiere el empleo de combustible auxiliar, que encarece considerablemente el proceso.

Entre los sistemas de incineración, cabe destacar los regenerativos, constituidos por dos lechos paralelos de material refractario que absorbe el calor de los gases. El funcionamiento de estos lechos es alternativo, de tal forma que un lecho recupera el calor de los gases y el otro cede el calor almacenado a los gases que entran al incinerador. Gracias a ello alcanzan altas eficiencias térmicas (superiores al 90 %), pudiendo reducir considerablemente el consumo de combustible (De la Fuente et al., 1998).

Esta técnica permite tratar un amplio intervalo de caudales ($1000\text{-}100000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) y bajas concentraciones de compuestos organoclorados ($\sim 100\text{ ppmv}$) consiguiendo elevadas eficacias (95-99 %) optimizando la temperatura de operación, el régimen de flujo, el tiempo de residencia y la concentración de oxígeno (Lewandowski, 2000). Su aplicación a corrientes con elevadas concentraciones de organoclorados se encuentra restringida por el Límite Inferior de Explosividad (LEL) de los contaminantes tratados (De la Fuente et al., 1998). Por otro lado, en los sistemas convencionales de incineración puede tener lugar una destrucción incompleta de los contaminantes, pudiendo dar lugar a la aparición de productos intermedios clorados como las policlorodibenzodioxinas o policlorodibenzofuranos (Lago et al., 1996), cuyas emisiones a la atmósfera, junto con el CO , HCl y Cl_2 formados en el proceso, suponen un importante problema medioambiental. Asimismo, las elevadas temperaturas de operación generan el riesgo añadido de la formación de NO_x .

El tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con diclorometano permite alcanzar elevadas eficacias en la destrucción del clorado ($> 99\%$) cuando el proceso se lleva a cabo en las condiciones de operación más favorables: bajas concentraciones de clorado (< 1000 ppmv), temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tiempos de residencia suficientes (~ 1 s) (Ho et al., 1990). En los estudios recogidos en la literatura, la incineración de diclorometano suele realizarse con empleo de un combustible auxiliar, habitualmente CH_4 , lo que mejora el rendimiento del proceso (Ho et al., 1990; Cundy et al., 1986). Como productos mayoritarios del proceso se obtienen CO_2 , HCl y H_2O ; sin embargo, diversos trabajos señalan la formación de compuestos de oxidación incompleta, como CO y COCl_2 (Brukh et al., 2004). La formación de este tipo de compuestos se encuentra favorecida a bajas concentraciones de O_2 y temperaturas de reacción inferiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tavakoli et al., 1994), lo que supone un importante coste y limita considerablemente la aplicación de esta tecnología para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con diclorometano.

1.2.2.2. Combustión catalítica

El desarrollo de sistemas de combustión catalítica ha experimentado un fuerte impulso frente a la incineración convencional en el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con organoclorados. La clave del proceso es el empleo de un catalizador en el interior de la cámara de combustión para llevar a cabo la oxidación heterogénea sobre su superficie, transformando de este modo la molécula organoclorada en CO_2 , H_2O y HCl (Haber et al., 1999). La formación de HCl resulta preferible a la de Cl_2 , ya que, además de ser un producto menos peligroso, su separación de la corriente gaseosa resulta más sencilla (Hwang et al., 2004).

Esta tecnología fue desarrollada inicialmente con el objetivo de reducir el consumo de combustible auxiliar requerido en el proceso de incineración, y supone un importante ahorro energético respecto a ésta, ya que es posible trabajar a temperaturas sensiblemente inferiores (entre 300 y $550\text{ }^{\circ}\text{C}$). La economía energética se puede mejorar sensiblemente cuando se utilizan sistemas regenerativos, ya que éstos permiten recuperar aproximadamente el 90% de la energía suministrada (De la Fuente et al., 1998). Pero su gran éxito reside en que la selección del catalizador adecuado permite

reducir la formación de productos de combustión incompleta, alcanzando un mayor grado de oxidación de los compuestos tratados.

La menor temperatura de operación reduce considerablemente la formación de NO_x , así como las emisiones de CO. Sin embargo, la ventana térmica en la que operan estos procesos implica un riesgo de formación de trazas de especies de alta toxicidad, como el fosgeno y PCDD/F cuando se tratan corrientes gaseosas contaminadas por organoclorados (Bonny et al., 1997). Por otro lado, la desactivación de los catalizadores más activos supone una importante limitación de cara a la implantación de esta técnica a escala industrial

La combustión catalítica consigue altas eficacias en la destrucción de contaminantes organoclorados (90 - 99 %), en función de las características de la corriente tratada, las condiciones de operación y el catalizador empleado. Su aplicación permite tratar un amplio intervalo de caudales de gas ($1000 - 100000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) con concentraciones de compuestos organoclorados en el intervalo aproximado de 100 a 2000 ppmv (De la Fuente et al., 1998). No obstante, la eficacia del proceso varía sensiblemente en función del compuesto organoclorado a eliminar. En el caso de los clorometanos, el aumento de la reactividad parece estar ligado al incremento de cloro en la molécula, siendo el diclorometano uno de los compuestos menos reactivos (Van der Avert et al., 2004). A pesar de ello, es posible alcanzar conversiones prácticamente completas del compuesto, optimizando las condiciones de operación y el catalizador empleado.

Los catalizadores habitualmente empleados en la combustión de compuestos organoclorados se pueden clasificar en dos grandes grupos: los basados en metales nobles, cuya aplicación en el tratamiento de compuestos clorados se ve limitada ya que, en general, experimentan una fuerte desactivación durante el proceso (Rivera et al., 2002; Agarwal et al., 1992), y los catalizadores basados en óxidos de metales de transición, que han sido ampliamente estudiados en su aplicación a este proceso (Van der Avert et al., 2004; Kang et al., 2003-a; Kang et al., 2003-b), mostrando, en general, mayor estabilidad, aunque menor actividad catalítica que los primeros, lo que exige el empleo de temperaturas de combustión más elevadas. En los últimos años se han desarrollado numerosos estudios en los que el proceso de combustión se ha realizado

utilizando zeolitas como catalizadores (Pinard et al., 2004-a; López-Fonseca et al., 2003) o como soporte catalítico de metales preciosos (López-Fonseca et al., 2005). Las particulares propiedades físico-químicas de estos sólidos (estructura porosa, acidez y estabilidad térmica) los convierten en catalizadores muy activos para combustión catalítica (Intriago et al., 2006).

La bibliografía recoge diversos trabajos sobre combustión catalítica de diclorometano en corrientes gaseosas obteniéndose, habitualmente, CO, HCl y Cl₂, aparte de CO₂ y H₂O como productos de reacción más importantes (López-Fonseca et al., 2003). En función del catalizador y de las condiciones de operación empleadas pueden formarse CH₂O, CH₃Cl, CHCl₃, CCl₄, apareciendo, en ocasiones, en la corriente tratada (Pinard et al., 2004-b). La adición de vapor de agua parece favorecer la formación de HCl, frente al Cl₂, mientras que el aumento de la temperatura de operación favorece la formación de CO₂ en detrimento del CO y de los productos de combustión incompleta (Kang et al., 2003-a), pero encarece el proceso.

En el caso del DCM, cabe destacar el empleo, como catalizadores, de Pt soportado sobre diversos materiales: carbón activo (Kang et al., 2003-c), alúmina (Tahir et al., 1999) y zeolitas (Guillemot et al., 2007). En general, los catalizadores de platino consiguen elevadas eficacias en la destrucción del clorado y altas selectividades a CO₂ y HCl. Kang et al. (2003-c) obtuvieron conversiones de diclorometano superiores al 95 %, a temperaturas moderadas (~ 300 °C), utilizando un catalizador con un 2 % de Pt, soportado sobre un carbón activo tratado previamente para mejorar su estabilidad. En los estudios realizados utilizando zeolitas como catalizadores del proceso es necesario el empleo de temperaturas de operación elevadas (> 400 °C) para alcanzar la eliminación completa de DCM de la corriente tratada (López-Fonseca et al., 2003-a). Los trabajos recogidos en la bibliografía coinciden en afirmar que los sitios ácidos existentes en la superficie de las zeolitas desempeñan un papel crucial en el proceso de oxidación (López-Fonseca et al., 2003-b). El empleo de estos sólidos parece favorecer la formación de productos de oxidación incompleta, lo que supone un importante inconveniente de cara a su aplicación industrial. Los catalizadores a base de Pt sobre zeolitas, permiten conjugar la alta capacidad de oxidación de este metal noble con las propiedades del soporte, lo que los convierte en catalizadores muy interesantes para el proceso (López-Fonseca et al., 2005). Por otro lado, los catalizadores basados en Cr₂O₃

han mostrado elevadas eficacias en el proceso, especialmente aquellos con un alto contenido en Cr (VI), por ser ésta la especie de cromo más activa cuando el proceso se lleva a cabo a temperaturas moderadas. (Hwang et al., 2004) obtuvieron conversiones de DCM superiores al 99 % a 350 °C con un catalizador preparado con un 10 % de Cr₂O₃ soportado en γ -Al₂O₃.

1.2.2.3. Tratamientos biológicos. Biofiltración

Las tecnologías para el tratamiento biológico de gases incluyen los biolavadores, las columnas de relleno o filtros percoladores, y los biofiltros. Las diferencias esenciales entre las tres técnicas radican en: la presencia o ausencia de un soporte y la naturaleza del mismo, la presencia o ausencia de una fase móvil y su eficacia en el tratamiento de distintos compuestos (Kennedy et al., 1998).

El biolavado es una técnica que consta de dos etapas. En la primera, el gas contaminado entra en contacto con una fase líquida que absorbe los contaminantes. El líquido es posteriormente tratado mediante un proceso biológico convencional, normalmente de lodos activados. Esta tecnología resulta, sin embargo, poco eficaz para el tratamiento de compuestos organoclorados poco solubles en agua.

Los filtros percoladores realizan la absorción y degradación de los contaminantes en una sola etapa. Con este propósito el gas contaminado y un medio de cultivo líquido circulan (generalmente en contracorriente) a través de una columna que contiene un soporte inorgánico. La presencia de los contaminantes y los nutrientes necesarios promueve el crecimiento de los microorganismos en forma de biopelícula sobre el soporte, lo que determina la actividad biológica del filtro. La aplicación de esta técnica puede llevarse a cabo para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados de solubilidad moderada en agua.

Entre los procesos biológicos existentes, la biofiltración es el más ampliamente estudiado para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con organoclorados. Esta técnica se caracteriza por el uso de un material orgánico poroso (compost, turba, carbón activo) que actúa como soporte de los microorganismos y provee los nutrientes necesarios para su crecimiento, transformando el material orgánico en un filtro

biológicamente activo. Al pasar el gas contaminado a través del lecho, los microorganismos presentes en la superficie del soporte adsorben los contaminantes, degradándolos. Una importante característica del proceso es la ausencia de una fase líquida móvil, por lo que los biofiltros son adecuados para tratar corrientes contaminadas con compuestos organoclorados de baja solubilidad en agua (Kennes et al., 1998). Esta técnica permite tratar grandes caudales de gas ($< 200.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) con un coste moderado, si bien es cierto que su aplicación se encuentra limitada al tratamiento de corrientes con bajas concentraciones de contaminantes clorados (De la Fuente et al., 1998).

Una de las claves de este sistema consiste en evitar o minimizar la formación de productos tóxicos, favoreciendo la mineralización completa de los contaminantes, para lo que el proceso debe aplicarse en sus condiciones óptimas de funcionamiento. La elección de un biofiltro adecuado resulta imprescindible para alcanzar la eliminación de los organoclorados presentes en la corriente gaseosa (eficacias $> 99 \%$), lo que exige un estudio previo a escala de laboratorio, para determinar el tipo de microorganismos más adecuado en función de los compuestos a tratar. Otros parámetros que deben ser optimizados en el proceso son el material orgánico empleado como soporte, el porcentaje de humedad del gas tratado, la temperatura del sistema, su capacidad amortiguadora y las pérdidas de carga (Kennes et al., 1998).

La biodegradabilidad de numerosos compuestos organoclorados ha sido demostrada, tanto en condiciones aerobias como anaerobias. Sin embargo, dada la mayor dificultad operativa y la lentitud de los procesos anaerobios, se ha trabajado más por vía aerobia, habiéndose desarrollado microorganismos aclimatados para la degradación de organoclorados. En el caso específico del DCM se ha ensayado el empleo de biofiltros basados en inóculos adaptados de fangos activos procedentes del tratamiento de aguas residuales (Ottengraf et al., 1986), aunque en general éstos suelen emplearse mezclados con cepas puras. *Hyphomicrobium* (Diks et al., 1994) y *Pseudomonas putida* (Ergas et al., 1994; Ergas et al., 1995), soportadas sobre distintos materiales orgánicos, figuran entre los microorganismos estudiados para la eliminación de diclorometano en corrientes gaseosas. Los estudios realizados muestran que tras un periodo previo de aclimatación, que puede llegar hasta las 12 semanas, es

posible alcanzar elevadas conversiones de DCM (> 90 %) cuando la corriente gaseosa contiene concentraciones menores de 100 ppmv del mismo.

Entre los problemas de la biofiltración aplicada al tratamiento de efluentes gaseosos contaminados con diclorometano, cabe destacar la reducción de eficacia del proceso cuando en la corriente residual existen otros compuestos orgánicos más fácilmente biodegradables (Ergas et al., 1995), lo que limita su posible aplicación al tratamiento de corrientes residuales industriales.

1.3. PROCESOS DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA

Las limitaciones mostradas por las tecnologías antes descritas en el tratamiento de corrientes contaminadas con organoclorados han llevado a la investigación de diversas técnicas que tratan de conjugar un coste de operación moderado con una elevada eficacia en la eliminación de los contaminantes.

Entre las tecnologías emergentes que mayor atención han recibido en los últimos años para el tratamiento de compuestos organoclorados presentes en corrientes gaseosas destacan la hidrodechloración catalítica (HDC), la fotocátalisis heterogénea, los tratamientos basados en plasma o la oxidación ultravioleta. Entre ellas, la hidrodechloración catalítica se presenta como una de las soluciones más prometedoras.

Entre las ventajas de la HDC, cabe señalar las condiciones de operación (presión y temperatura) relativamente suaves en las que puede llevarse a cabo el proceso y la menor toxicidad de los productos de reacción con respecto a los intermedios generados durante los procesos de oxidación (Noelke et al., 1979; Finocchio et al., 2002). Por otro lado, es posible alcanzar elevadas eficacias para un amplio intervalo de concentraciones, y ofrece la posibilidad de modificar la selectividad a los productos de reacción en función del catalizador utilizado.

La hidrodechloración de un compuesto cloro-carbonado consiste en la rotura del enlace carbono-cloro de una molécula orgánica vía hidrogenación. En general, una reacción típica de hidrodechloración puede esquematizarse según:



donde el cloro de la molécula se elimina como HCl y se reemplaza con hidrógeno. Como agente reductor se ha descrito la utilización de hidruros metálicos, ácido fórmico, hidracina o alcóxidos, aunque es el hidrógeno molecular el compuesto que parece tener mayores perspectivas de aplicación industrial.

El proceso requiere, generalmente, el empleo de un catalizador que aumente la velocidad de la reacción. Entre los catalizadores más utilizados se encuentran los de metales nobles soportados sobre diversos materiales. Su elevada capacidad para adsorber hidrógeno disociativamente supone una propiedad muy interesante para el proceso, ya que constituye una de las etapas necesarias en la reacción de hidrodecloración que transcurre a través de:

- Disociación de la molécula de H_2 .
- Hidrogenolisis del enlace C-Cl.
- Formación de los enlaces H-C y H-Cl.

La reacción de hidrodecloración se utiliza tanto en la síntesis de productos en los que intervienen compuestos clorados como intermedios de reacción, como en el tratamiento de corrientes residuales antes de su vertido. En lo que se refiere al tratamiento de efluentes gaseosos contaminados, la bibliografía recoge diversos trabajos en los que se describe la aplicación de la hidrodecloración catalítica para eliminar una amplia variedad de compuestos halogenados (policlorobifenilos, dioxinas, furanos, clorobenzenos, clorofluorocarbonos, hidrocarburos alifáticos clorados, etc.).

Como base para el desarrollo del presente estudio se ha realizado un análisis del estado del arte de la hidrodecloración catalítica aplicada al tratamiento de dos de los principales grupos de contaminantes clorados: los compuestos clorofluorocarbonados y los hidrocarburos alifáticos clorados. Se han seleccionada estas familias de compuestos debido a su semejanza estructural con el diclorometano, cuya hidrodecloración constituye el objetivo principal de esta Tesis. Se han considerado exclusivamente compuestos parafínicos.

1.3.1. Estado del arte de la hidrodecloración catalítica

En los últimos años se han publicado numerosos estudios sobre hidrodecloración catalítica de compuestos clorofluorocarbonados (CFCs), para obtener los correspondientes compuestos hidrofluorocarbonados (HFCs), que presentan un menor impacto ambiental. La mayor parte de estos trabajos analizan la hidrodecloración del CCl_2F_2 , como modelo de los compuestos C1 y del CF_3CFCl_2 , como representativo de los C2.

En general, los catalizadores a base de metales nobles (Pd, Ru, Rh, Ir, Re y Pt) resultan activos en la hidrogenólisis del enlace C-Cl (Kellner et al., 1989); Gervasutti et al., 1988). Entre ellos, los de Pd soportado han mostrado una elevada actividad en la hidrodecloración de diversos compuestos, resultando, a su vez, altamente selectivos hacia los productos completamente declorados.

Wiersma et al. (1998) evaluaron la actividad de diferentes metales (Pd, Rh, Pt, Ru, Ir y Re) soportados en carbón activo (CA) en la hidrodecloración de CCl_2F_2 . El catalizador de Pd/CA (1 % de Pd) resultó el más activo y selectivo en la reacción, alcanzando conversiones de CCl_2F_2 cercanas al 80 % con una selectividad a CH_2F_2 superior al 70 % ($T = 227^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CFC} = 3$).

Algunos autores sugieren que la fase activa de los catalizadores de paladio en estas reacciones no es la metálica, sino una fase Pd-C_x que se forma durante la reacción (Juszczyk et al., 1998). Asimismo, indican que una menor dispersión de la fase metálica (mayor tamaño de partícula) da lugar a un aumento de la velocidad de reacción. Según estos estudios, las partículas de metal de mayor tamaño facilitan la interacción de los compuestos carbonados con el centro activo, formándose un enlace Pd-C_x .

La hidrodecloración de CCl_2F_2 en presencia de catalizadores bimetalicos de Pd (Fe, Co, Ag y K) soportados sobre grafito, de elevada área superficial fue estudiada por Coq et al. (1993-a). Como producto mayoritario obtuvieron CH_2F_2 para todas las condiciones de operación y, en menor proporción, CH_4 , observando, para el caso de los catalizadores bimetalicos de PdFe y PdCo, un aumento de la selectividad a CH_4 con la temperatura. En otro trabajo (Coq et al., 1993-b), estos autores proponen que la

selectividad a metano y CH_2F_2 en la hidrodecloración de CCl_2F_2 está determinada por la relación entre la velocidad de desorción de la especie intermedia CF_2^{**} y la velocidad de la reacción superficial de este intermedio para dar CH_4 . Por otro lado, observaron una mayor selectividad a productos de dimerización (C_2F_4) al disminuir la relación molar H_2/CFC , lo que parece estar relacionado con la mayor presencia de la especie CF_2^{**} en la superficie del catalizador. Otros autores afirman que la presencia de impurezas parece favorecer la reacción de intercambio F/Cl, incrementando la formación de CH_4 (Makkee et al., 1998).

Bonarowska et al. (2001) obtuvieron catalizadores altamente selectivos a CH_2F_2 con la incorporación de oro a través de reacciones redox en los catalizadores de Pd soportados en SiO_2 y MgF_2 . De acuerdo con estos autores, el aumento en la selectividad a CH_2F_2 se encuentra relacionado con el entorno electrónico del Pd. La adición de Au a los catalizadores de Pd conlleva la formación de sitios mixtos Pd-Au donde el Pd se encuentra como Pd electrodeficiente. La formación de la especie intermedia CF_2^{**} sobre este tipo de centros parece favorecer su completa hidrogenación para formar CF_2H_2 , ya que el enlace $\text{Pd}^{\delta+}=\text{CF}_2$ es más débil que el $\text{Pd}=\text{CF}_2$ (Murthy et al., 2004).

Morato et al. (1999) estudiaron la posibilidad de utilizar catalizadores de Ni en la hidrodecloración de CCl_2F_2 como alternativa a los metales nobles. A pesar de que su capacidad de hidrogenación es menor, su coste, notablemente inferior, supone una importante ventaja. A pesar de ello, los catalizadores basados en Ni mostraron menor actividad en la reacción y una considerable selectividad al producto parcialmente declorado CHClF_2 (> 20 %). Asimismo, resultaron francamente activos en la hidrodefluorización, obteniéndose entre los productos de reacción CH_3F .

El soporte utilizado influye de manera decisiva en la actividad de los catalizadores de Pd. El estudio realizado por Coq et al. (1993-b) mostró que el material utilizado como soporte del Pd (grafito, alúmina y fluoruros de Al) modifica sensiblemente la selectividad a los distintos productos de reacción. Así, cuando utilizaron alúmina como soporte observaron un aumento de la selectividad a CH_2F_2 con el tiempo de operación, lo que atribuyeron a la formación de especies fluoradas AlF_x ($x < 3$) en superficie. La presencia de estas especies en las proximidades de las partículas

de Pd conlleva la disminución de la densidad electrónica del metal y, como se comentó anteriormente, el aumento de la selectividad a CH_2F_2 . El uso de AlF_3 como soporte incrementó la selectividad a CH_2F_2 por encima del 90 %, lo que puede justificarse considerando que su elevada acidez de Lewis favorece la disminución de la densidad electrónica del Pd. El catalizador de Pd soportado en grafito mostró una disminución en la selectividad a CH_2F_2 con el tiempo de operación (< 56 %), lo que parece relacionado con el bloqueo de los centros activos por especies halogenadas.

Coq et al. (1993-b) propusieron un esquema de reacción para la hidrodecloración de CCl_2F_2 con Pd/ Al_2O_3 que considera la existencia de varios intermedios de tipo carbeno adsorbidos sobre la superficie catalítica (Figura 1.1). Entre un mecanismo de reacción basado en el modelo clásico de Langmuir-Hinselwood y otro basado en una secuencia de halogenación/dehalogenación de la superficie, los autores optan por el segundo, considerando la halogenación/dehalogenación como la etapa que controla la velocidad de reacción.

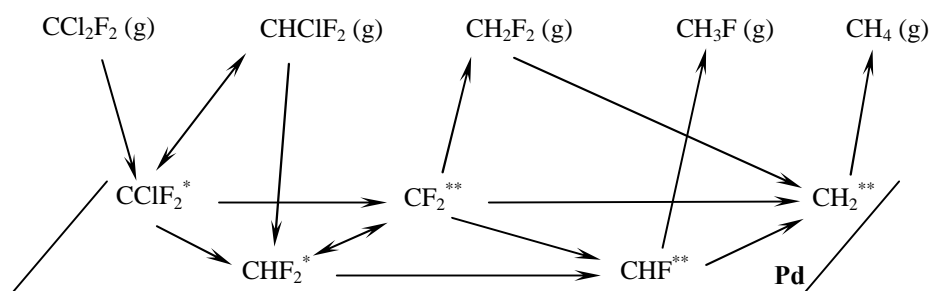


Figura 1.1. Esquema de reacción propuesto por Coq et al. (1993-b).

Posteriormente, otros autores propusieron esquemas de reacción ligeramente diferentes. Ahn et al. (1996) en la hidrodecloración de CCl_2F_2 con Pd soportado en AlF_3 . Sugirieron que el CFC sufre una adsorción disociativa, formando la especie intermedia CClF_2^* , que evoluciona rápidamente a CF_2^{**} , el cual se hidrogena directamente formando CH_4 . Al igual que Wiersma et al. (1996), estos autores descartaron un esquema de reacción secuencial basándose en la escasa influencia de la conversión del CCl_2F_2 sobre la selectividad.

A partir de experimentos realizados para comprobar la reactividad de los posibles intermedios de reacción, Moulijn et al. (2000) descartaron la formación de CH_2F_2 vía CHClF_2 y la de CH_4 vía CH_2F_2 . En base a estos resultados los autores

propusieron el esquema de reacción en serie/paralelo mostrado en la Figura 1.2 para describir el proceso. La etapa limitante del proceso es la adsorción disociativa del CCl_2F_2 para formar el intermedio CCl_2F^* , que evoluciona rápidamente a CF_2^{**} . La selectividad a los distintos productos depende de las reacciones que tienen lugar en la superficie del catalizador.

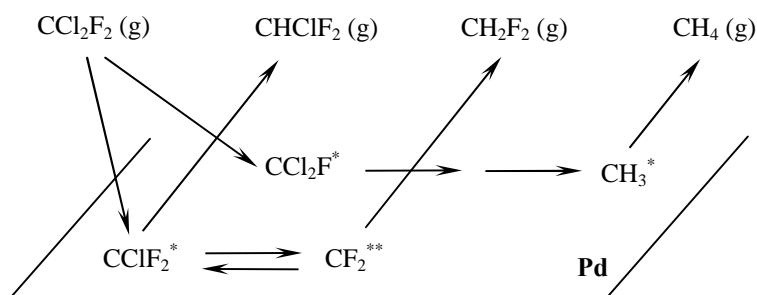


Figura 1.2. Esquema de reacción propuesto por Moulijn et al. (2000).

La hidrodechloración de CF_3CFCl_2 fue estudiada por Karpinski et al. (1996), utilizando un catalizador con un 2 % de Pd soportado en Al_2O_3 . Como producto principal de la reacción obtuvieron CF_3CFH_2 (selectividades próximas al 90 %) y en menor proporción CF_3CH_3 y CF_3CHFCl ($T = 140\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CFC} = 20$). El aumento de la temperatura de reacción favorece la formación de CF_3CH_3 en detrimento del CF_3CFH_2 . Por otro lado, analizaron la influencia de la temperatura de pre-reducción del catalizador, observando que su aumento conlleva un incremento del diámetro de partícula del Pd que, igual que ocurre en la hidrodechloración de CCl_2F_2 , mejora sensiblemente la actividad del catalizador.

Murwani et al. (2004) compararon la actividad de los catalizadores de Pd y Pt soportados en AlF_3 y MgF_2 en la hidrodechloración de CF_3CFCl_2 . Estos autores determinaron que el Pd soportado sobre AlF_3 resulta el catalizador más activo en la reacción, mostrando una elevada selectividad a CF_3CFH_2 . Los autores justificaron las diferencias observadas en función de la elevada capacidad de adsorción de H_2 por el catalizador Pd/AlF_3 , lo que favorecería la completa hidrogenación de los intermedios de reacción formados.

Ribeiro et al. (1998) analizaron la influencia de la estructura del Pd en la hidrodechloración de CF_3CFCl_2 sobre Pd monocristalino con estructuras $\text{Pd}(100)$ y

Pd(111) y Pd policristalino. Al no obtener diferencias importantes en el TOF y las energías de activación para los tres tipos de catalizadores, los autores llegaron a la conclusión de que la reacción es independiente de la estructura del Pd. Puesto que el CCl_2F_2 y el CF_3CFCl_2 son isoestructurales, se puede suponer que el comportamiento de ambos compuestos debe ser similar en la hidrodecloración catalítica, pudiendo ser extendida la misma conclusión a la reacción del CCl_2F_2 . De hecho, ninguno de los mecanismos de reacción propuestos tiene en cuenta la influencia de la morfología del Pd.

El mecanismo de reacción para la hidrodecloración de CF_3CFCl_2 sobre Pd/ Al_2O_3 propuesto por Karpinski et al. (1996) postula la formación de varios intermedios de tipo carbeno ($\text{CF}_3\text{CF}^{**}$, $\text{CF}_3\text{CH}^{**}$). La variación en la conversión no parece modificar la selectividad a CF_3CFH_2 , CF_3CH_3 y CF_3CHFCl , de lo que se deduce que los tres son productos primarios de reacción y, por tanto, los autores descartan un mecanismo de reacción secuencial.

La identidad de la etapa que controla la velocidad de esta reacción ha sido estudiada por Rioux et al. (2000). Según estos autores, la velocidad de reacción de los clorofluoroetanos varía en función de la energía de enlace C-Cl, por lo que descartaron como etapa limitante la adsorción no disociativa del CFC. De este modo, consideraron que en la etapa limitante de la velocidad de reacción debía estar implicada la ruptura de dicho enlace y propusieron la adición oxidativa sobre el Pd como la etapa más lenta del proceso:



A pesar de su elevada actividad y selectividad en la hidrodecloración de CFCs, diversos estudios han mostrado una baja estabilidad de los catalizadores de Pd. En general, la desactivación de los catalizadores en este tipo de reacciones se atribuye a la formación de depósitos carbonosos o a la adsorción de productos de reacción, produciéndose un bloqueo de los centros activos y, por tanto, una disminución de la superficie metálica disponible (Early et al., 1999; Wiersma et al. 1998). En general, la pérdida de actividad es menor cuando la reacción se lleva a cabo en claro exceso de H_2 y a temperaturas moderadas (Wiersma et al., 2001). Por otro lado, la dispersión del Pd

parece influir en la estabilidad del catalizador, resultando más sensibles a la desactivación aquellos catalizadores con partículas de Pd de menor tamaño (Juszczyk et al., 1998). El soporte utilizado parece resultar clave en la resistencia de los catalizadores a la desactivación; su interacción con la fase activa y con los compuestos involucrados en la reacción puede influir en el comportamiento catalítico del sólido.

La hidrodecloración catalítica ha sido aplicada para la eliminación de diversos hidrocarburos alifáticos clorados presentes en corrientes gaseosas residuales. Son especialmente numerosas las publicaciones centradas en la hidrodecloración de 1,2-dicloroetano (DCE) o tetracloruro de carbono (TCC), cuyas emisiones provocan un importante impacto ambiental.

La mayor parte de los trabajos sobre hidrodecloración de 1,2-dicloroetano están orientados hacia la consecución de una alta selectividad a etileno, frente a etano o productos de reacción parcialmente hidrodeclorados. Las numerosas aplicaciones industriales del etileno confieren a esta olefina un gran interés, por lo que su producción en la hidrodecloración del 1,2-dicloroetano resulta francamente interesante (Srebowata et al., 2007). Los catalizadores basados en metales nobles (Pd y Pt) han mostrado una elevada actividad en la hidrodecloración de DCE, aunque su alta capacidad de hidrogenación favorece la formación de hidrocarburos saturados frente a compuestos olefínicos (Kovalchuk et al., 2004).

Lambert et al. (2004) llevaron a cabo la hidrodecloración de 1,2-dicloroetano en presencia de catalizadores de Pd/SiO₂. En este estudio, los autores concluyen que la velocidad de reacción, expresada como TOF, aumenta cuanto menor es el contenido en Pd de los catalizadores, lo cual parece estar relacionado con la mayor dispersión del metal en estos sólidos. Como producto principal de reacción obtuvieron etano y, en menor proporción, cloroetano y etileno. La selectividad hacia el compuesto olefínico se encuentra favorecida por un aumento de la temperatura de reacción, aunque en las condiciones de operación consideradas ($T \leq 350$ °C, $H_2/DCE = 2$) ésta no superó, en ningún caso, el 30 % del total de productos.

La influencia del soporte catalítico en la hidrodecloración de 1,2-dicloroetano fue puesta de manifiesto en el estudio de Legawiec-Jarzyna et al. (2006). Estos autores

analizaron la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores de Pt soportado sobre carbón activo, SiO₂ o Al₂O₃. En las condiciones de operación empleadas ($T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{H}_2/\text{DCE} = 1$), los catalizadores de Pt/CA y Pt/SiO₂ mostraron mayor actividad inicial que el de Pt/Al₂O₃. Sin embargo, ambos sufrieron una importante desactivación con el tiempo de operación, mientras que el catalizador de Pt/Al₂O₃ experimentó la tendencia opuesta durante las primeras 10 - 15 h de reacción, momento en el cual alcanza la estabilidad. En todos los casos el producto mayoritario fue el etano (~ 98 % de selectividad para el catalizador Pt/Al₂O₃) y como producto minoritario obtuvieron cloroetano.

Heinrichs et al. (1997) propusieron un mecanismo para la hidrodechloración de DCE con catalizadores de Pd/SiO₂. Estos autores sugirieron la formación de cloroetano y etileno como productos intermedios de reacción, que quedan adsorbidos sobre la superficie del paladio. La hidrodechloración del primero o la hidrogenación del segundo dan lugar a la formación de etano, que constituye el producto de reacción más abundante.

A pesar de mostrar menor actividad que los monometálicos de Pd y Pt, los catalizadores bimetálicos (Pd-Cu, Pd-Sn, Pd-Ag, Pt-Cu y Pt-Sn) han sido ampliamente estudiados en la hidrodechloración de 1,2-dicloroetano. Estos catalizadores muestran, en general, una alta resistencia a la desactivación y una alta selectividad a etileno en detrimento de la correspondiente a etano y cloroetano.

Lambert et al. (2005) estudiaron el efecto del Cu en los catalizadores de Pd-Cu/SiO₂ utilizados en la hidrodechloración de DCE. La incorporación de este metal al catalizador de Pd dio lugar a un aumento de la selectividad a etileno, más acusado al aumentar la temperatura de operación. A 350 °C el catalizador alcanzó una selectividad a etileno superior al 99 %. Este efecto fue observado también por Heinrichs et al. (1997) y por Orellane et al. (2005) para los catalizadores Pd-Ag/SiO₂ y Pd-Sn/SiO₂, y por Luebke et al. (2002) y Rhodes et al. (2002) para los de Pt-Cu/C y Pt-Sn/SiO₂, respectivamente.

Heinrichs et al. (2000) sugirieron que la desactivación de los catalizadores monometálicos de Pd tiene lugar por formación de depósitos carbonosos durante la

reacción, descartando el bloqueo de los centros activos por adsorción de cloro, ya que éste sería fácilmente retirado por el H_2 adsorbido en el paladio. La presencia del segundo metal confiere a los catalizadores una alta estabilidad, aunque su actividad disminuye sensiblemente.

Existen diferentes hipótesis para justificar las variaciones en la selectividad y estabilidad de los catalizadores de Pd debidas a la presencia del segundo metal (Heinrichs et al., 1997). Una de las más aceptadas considera la adsorción disociativa del 1,2-dicloroetano sobre el metal X en la asociación Pd-X que constituye la fase activa de los catalizadores. Dicha adsorción supone la ruptura de los enlaces C-Cl de la molécula adsorbida. Los átomos de cloro quedan retenidos sobre el metal X, mientras que la especie $^*CH_2-CH_2^*$ da lugar a la formación de etileno que se transfiere a la corriente de gas. Por otro lado, el Pd es capaz de adsorber disociativamente gran cantidad de H_2 que queda disponible para reducir las especies XCl formando HCl y regenerando la superficie catalítica.

Estudios recientes (Srebowata et al. 2007) han mostrado que los catalizadores de metales con una menor capacidad de hidrogenación que el Pt o el Pd pueden resultar interesantes para la obtención de etileno en la hidrodecloración de 1,2-dicloroetano. De este modo, el Ni soportado en carbón activo (2 % Ni/CA), cuyo coste es considerablemente menor al de los basados en metales nobles, se comportó como un catalizador estable y altamente selectivo hacia etileno (97 %) operando a 230 °C con una relación molar $H_2/DCE = 1$.

La mayor parte de los trabajos sobre hidrodecloración de CCl_4 se centran en el estudio de catalizadores con elevada selectividad a cloroformo, siendo escasos los enfocados a la formación de hidrocarburos no clorados. Los catalizadores basados en Pt han sido los más ampliamente utilizados cuando el proceso se lleva a cabo en fase gas (Cao et al., 2005).

En su estudio pionero sobre hidrodecloración de CCl_4 con un catalizador de Pt (0,5 %)/ $\eta-Al_2O_3$ en el intervalo de temperaturas de 12 a 123 °C, Weiss et al. (1971), obtuvieron CH_4 y el CH_3Cl como productos de reacción principales, para conversiones de tetracloruro de carbono inferiores al 8 %. Estos autores propusieron la ruptura

homolítica del enlace C-Cl como la etapa limitante de la reacción, para formar la especie CCl_3^* adsorbida. La formación de metano como producto secundario, sin variación de la selectividad con la conversión, sugiere un mecanismo de reacciones paralelas. En éstas, la formación de CH_3Cl y CH_4 tiene lugar a partir de la especie $\cdot\text{CCl}_3^*$ mediante dos rutas paralelas. La primera supone la adición de hidrógeno a la especie $\cdot\text{CCl}_3$ en fase gas, para formar CHCl_3 (Figura 1.3-a), y la segunda, considera un proceso consecutivo en superficie, en el que tiene lugar la adición concertada de átomos de hidrógeno sobre la especie CCl_3^* , para generar CH_4 sin desorción de intermedios (Figura 1.3-b). Ésta última vía permite explicar, además, la formación de los dímeros C_2Cl_6 y C_2H_6 .

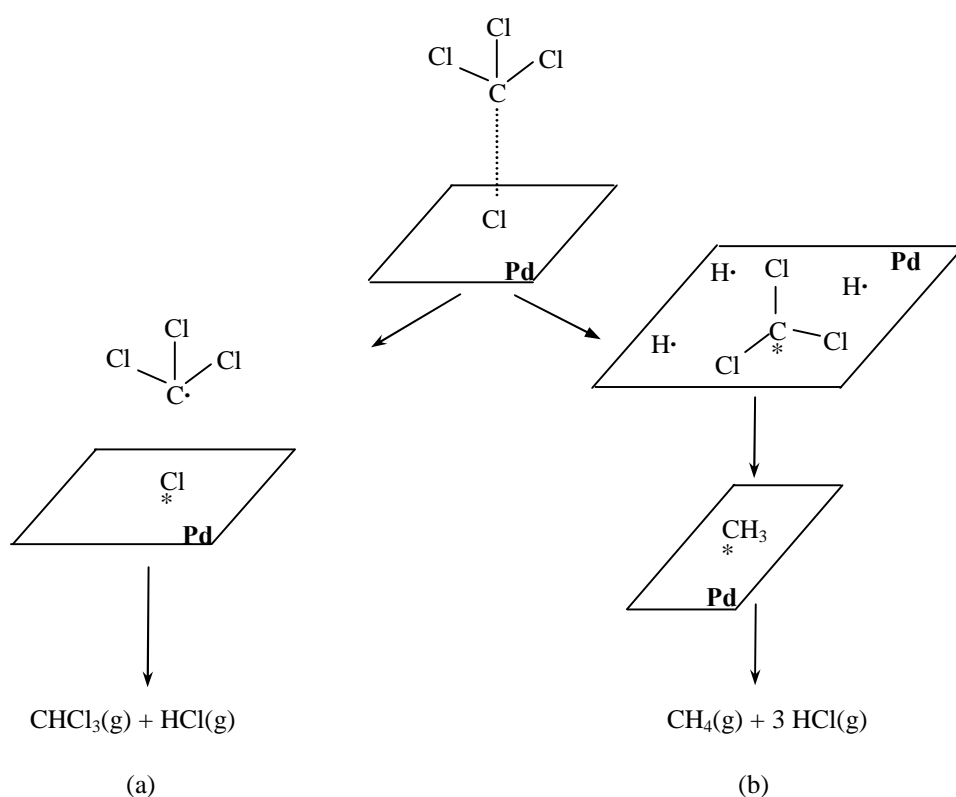


Figura 1.3. Esquema de reacción propuesto por Weiss et al. (1971) para la HDC de CCl_4 .

Choi et al. (1996) investigaron la influencia de las condiciones de operación en la hidrodechloración de CCl_4 sobre Pt/MgO . A 140°C y una relación molar $\text{H}_2/\text{CCl}_4 = 9$ obtuvieron conversiones superiores al 90 % y selectividades a cloroformo cercanas al 70 %. Como productos secundarios encontraron CH_4 y, en menor proporción, CH_2Cl_2 , CH_3Cl , cloroetanos y oligómeros. El incremento de temperatura a 180°C aumentó considerablemente la selectividad a cloroetanos, alcanzando valores próximos al 35 %. Al igual que Weiss, proponen dos vías paralelas para la formación de cloroformo y

metano, con un mecanismo concertado para este hidrocarburo. A partir de la caracterización de los catalizadores antes y después de la reacción, los autores determinaron que la fase activa es la especie $\text{Pt}^{(2+)}\text{-Cl}$.

En un trabajo posterior, Choi et al. (1997) determinaron que la distribución a los distintos productos de reacción, cuando se utilizan catalizadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se encuentra principalmente determinada por el estado de oxidación del Pt en la superficie del soporte, existiendo un estado de oxidación óptimo para alcanzar la máxima selectividad a CHCl_3 .

El empleo de catalizadores de Pd soportado en carbón o TiO_2 parece favorecer la formación de hidrocarburos clorados C1-C5 (Lotkeva et al., 2000-a y Lotkeva et al., 2000-b). Asimismo, la adición de CoCl_2 a los catalizadores de Pd/SiO_2 aumenta la selectividad a parafinas C1-C5 y olefinas C2-C4. En general, los catalizadores de Pd muestran mayor selectividad a hidrocarburos completamente declorados que los correspondientes de Pt, lo que parece estar relacionado con la mayor fortaleza del enlace Pd-Cl en los intermedios de reacción formados (Legawiec-Jarzyna et al., 2004). Sin embargo, estos sólidos resultan, en general, menos estables que los de Pt.

Bae et al. (2001) prepararon un catalizador de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, que resultó muy activo en la reacción (100 % de conversión). La selectividad a cloroformo aumentó considerablemente con la presión, alcanzando un 79 % a 9 atm. Sin embargo, a pesar de su elevada actividad y selectividad a cloroformo, el catalizador experimentó una sensible pérdida de actividad con el tiempo de operación. El pretratamiento de los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con NH_4Cl mejoró considerablemente la estabilidad de los mismos. De acuerdo con Zhang et al. (1998), dicho pretratamiento da lugar a un aumento del tamaño de las partículas de Pd, lo que aumenta su resistencia al envenenamiento por el HCl formado durante la reacción.

El efecto del soporte catalítico en la actividad y selectividad de los catalizadores de Pt fue estudiado por Kim et al. (1995) Entre los soportes evaluados (MgO , SiO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaY, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZrO_2) el más básico (MgO) dio lugar a un catalizador más estable y selectivo hacia CHCl_3 , mientras que el catalizador preparado con el soporte más ácido ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) favoreció la formación de hexacloroetano. Este

resultado llevó a los autores a sugerir que la basicidad del soporte retarda la formación de coque y oligómeros, responsables de la desactivación de los catalizadores de Pt, aumentando, de este modo, la estabilidad del catalizador.

1.3.2. Hidrodecloración catalítica de diclorometano

La literatura más reciente recoge varios trabajos sobre la hidrodecloración de diclorometano (DCM). La mayoría de estos estudios han sido realizados en fase gas, con elevadas concentraciones de DCM y utilizando un metal noble como fase activa del catalizador.

A pesar de su mayor reactividad cuando el proceso se lleva a cabo en fase gas, el diclorometano es uno de los organoclorados alifáticos menos reactivos frente a la hidrodecloración. En general, la reactividad de los clorometanos puede justificarse en base a la energía del enlace C-Cl ($E_{\text{CCl}_4} = 249,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_{\text{CHCl}_3} = 276,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 293,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$), mayor cuanto menor es el contenido en Cl de la molécula, así como por la estabilidad de los intermedios de reacción formados, siendo menos reactivos aquellos compuestos que dan lugar a intermedios más estables (Mori et al., 2002).

La baja reactividad del DCM pone de manifiesto la necesidad de desarrollar sistemas catalíticos muy activos. Prati et al. (1999) compararon la actividad de catalizadores de Pd y Pt soportados en diversos materiales. En general, los catalizadores de Pd resultaron más activos que los correspondientes de Pt, mostrando, a su vez, selectividades prácticamente completas a metano. Entre los soportes estudiados ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlF_3 , vidrio poroso Vycor y carbón activo), la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dio lugar al catalizador de Pd más activo, con conversiones de DCM cercanas al 90 %, en las condiciones de reacción ensayadas ($T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ y relación molar $\text{H}_2/\text{DCM} = 8$).

La preparación de los soportes o del catalizador final mediante el método sol-gel permite controlar algunas de las propiedades relevantes (área superficial, distribución de tamaño de poros, tamaño de partícula, etc.), lo que supone una alternativa interesante frente a los catalizadores tradicionales. Aristizabal et al. (2004) observaron una importante variación de la actividad en catalizadores basados en Pd o Ni, dependiendo

de si se preparan por impregnación del precursor de la fase activa sobre un soporte tipo sol-gel o por cogelación conjunta de dicho precursor y el soporte. En general, los catalizadores sintetizados por el método de cogelación resultaron menos activos que los preparados por impregnación, lo que parece debido a que, en el primer caso, parte del metal queda confinado en el interior de la estructura del soporte, resultando inaccesible a los reactantes. Asimismo, los basados en Pd mostraron mayor actividad y selectividad a CH_4 que los correspondientes de Ni, siendo el catalizador más activo el de Pd/TiO_2 preparado por impregnación. Sin embargo, este catalizador experimenta una importante desactivación con el tiempo de operación que parece debida a la formación de una fase móvil, TiO_x , que cubre las partículas de Pd, bloqueando los centros activos. El catalizador más estable fue el $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnación, con conversiones de diclorometano del 40 %, en las condiciones ensayadas ($T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, relación molar $\text{H}_2/\text{DCM} = 10$).

Malinowsky et al. (1998) compararon la actividad de varios catalizadores $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en los que el metal presenta distinto grado de dispersión y diferentes contenidos en fase activa. Al igual que Juszczyk et al., (1998) en su estudio sobre la hidrodecloración de CF_2Cl_2 , observaron un descenso de la actividad catalítica, expresada como TOF, con el aumento de la dispersión de Pd. Los productos principales de reacción fueron, en todos los casos, CH_4 y CH_3Cl , con selectividades en torno al 65 – 70 % y 30 - 35 %, respectivamente. Como productos minoritarios identificaron C_2H_6 y CHCl_3 , cuya selectividad total no superó en ningún caso el 1 %. Mientras que un aumento de la temperatura de reacción de 120 a 140 $^\circ\text{C}$ favoreció la formación de CH_4 , en detrimento del CH_3Cl , el contenido en Pd y la dispersión metálica no parecen influir en la selectividad a los distintos productos de reacción.

La formación de hidrocarburos poliméricos en la hidrodecloración de diclorometano fue observada por Mori et al. (2002), con un catalizador preparado por intercambio iónico, con 0,5 % de Pd sobre SiO_2 . Aunque el CH_4 fue el principal producto de reacción, la formación de compuestos $\text{C}_2\text{-C}_4$, a 350 $^\circ\text{C}$, supuso un 7,2 % de la selectividad. Según estos autores, la formación de este tipo de compuestos en la hidrodecloración de clorometanos se ve favorecida cuanto mayor es el contenido en Cl de la molécula y parece tener lugar a través de intermedios tipo metileno adsorbidos sobre el Pd (CH_2^{**}). En la hidrodecloración de diclorometano, la baja reactividad de este

compuesto favorece una elevada concentración de H_2 adsorbido, a costa de una baja concentración de la especie CH_2^{**} sobre la superficie del catalizador, lo que dificulta considerablemente la formación de compuestos poliméricos.

Bonarowska et al. (1999) estudiaron cómo la adición de un segundo metal (Re) al catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3$ modificaba de manera importante la evolución de su actividad, mientras que la selectividad a los productos de reacción (CH_4 y el CH_3Cl , principalmente) apenas variaba. La actividad del catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3$ aumentó en los primeros minutos de reacción, manteniéndose tras dicho periodo prácticamente constante. Los catalizadores bimetálicos mostraron mayor actividad inicial que el $Pd/\gamma-Al_2O_3$, pero experimentaron una importante desactivación con el tiempo de operación, más acusada cuanto mayor era el contenido en Re. El aumento de actividad observado con el catalizador $Pd/\gamma-Al_2O_3$ en los primeros minutos de reacción, parece estar relacionado con la formación de la especie PdC_x , que interacciona débilmente con los intermedios de reacción, favoreciendo su desorción a la fase gas y aumentando la velocidad del proceso. Por otro lado, la menor capacidad del Re para adsorber H_2 , junto a su elevada afinidad por los compuestos organoclorados, dificultan la eliminación hidrogenante de Cl (como HCl) y la desorción de los intermedios de reacción, lo que parece ser una de las claves de su desactivación.

La influencia de las condiciones de operación sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores de Pd/Al_2O_3 en el proceso de HDC ha sido investigada por Ordoñez et al. (2003). Estos autores concluyen que un aumento de la temperatura de reacción da lugar a una mayor actividad inicial del catalizador, pero provoca una desactivación más acusada. Por su parte, el incremento de la relación H_2/DCM parece aumentar la actividad y estabilidad del catalizador, mientras que la presión no parece tener un efecto importante sobre la actividad. En un trabajo posterior, Ordoñez et al. (2006) observaron una importante desactivación en un catalizador $Pd(0,5\%)/Al_2O_3$ en la hidrodecloración de DCM a 300 °C de temperatura y una relación molar H_2/DCM de 50). Los autores relacionaron la pérdida de actividad con la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie catalítica. La formación de estos depósitos se encuentra favorecida por un aumento de la temperatura y parece originarse sobre los sitios ácidos del soporte y no sobre las partículas de metal, como cabría esperar.

A partir de los productos de reacción obtenidos en experimentos realizados con deuterio en lugar de H_2 , Malinowsky et al. (1998) propusieron un esquema de reacción para la hidrodechloración de diclorometano en presencia de un catalizador de Pd/Al_2O_3 . Dicho esquema propone la formación de CH_4 a través de dos intermedios de reacción adsorbidos sobre la superficie del catalizador, las especies CH_2^{**} y C^{****} , mientras que el CH_3Cl parece formarse por la hidrogenación de la especie CH_2Cl^* . Los autores sugieren que la presencia de dos átomos de Cl en la molécula de DCM favorece la formación de carbeno (CH_2^{**}), especie que pueden ser hidrogenada a metano o sufrir una completa disociación debido a su fuerte interacción con el Pd, en cuyo caso se forma la especie C^{****} (Figura 1.4). Teniendo en cuenta las concentraciones de CH_2D_2 y CD_4 determinadas, concluyen que la formación de metano se produce mayoritariamente a través de la especie CH_2^{**} , mientras que la especie C^{****} puede participar también en la formación de PdC_x , detectado en los catalizadores usados.

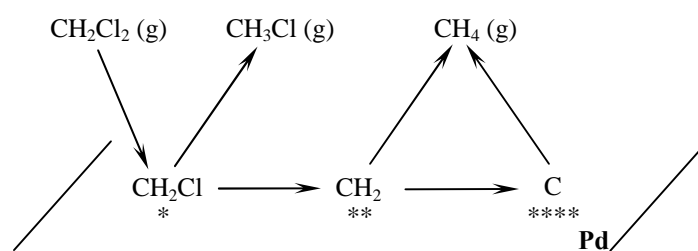


Figura 1.4. Esquema de reacción propuesto por Malinowski et al. para la HDC de DCM (1998).

López et al. (2003) llevaron a cabo un estudio cinético de la hidrodechloración en fase gas de diclorometano disuelto en tolueno con un catalizador de Pd/Al_2O_3 . En las condiciones de operación ensayadas ($\tau = 6,6 \cdot 10^{-3}$ - $3,0 \cdot 10^{-2}$ kg.h.mol $^{-1}$, $T = 250$ - 300 °C, $H_2/DCM = 20$), la velocidad de reacción puede ser descrita adecuadamente por una ecuación cinética de pseudo-primer orden, siendo la energía de activación obtenida para el proceso $41,1$ kJ.mol $^{-1}$.

En el mismo trabajo, López et al. (2003) analizaron el efecto de la presencia de organoclorados más reactivos (tetracloroetileno y clorobenceno) en la mezcla de reacción en la HDC de DCM con el mismo catalizador de Pd/Al_2O_3 . La presencia de estos compuestos inhibe de forma sensible la hidrodechloración de DCM, especialmente en el caso del tetracloroetileno. El efecto inhibitorio parece estar relacionado con el

contenido en Cl del organoclorado, así como con la fortaleza de su interacción con la superficie del catalizador. Los autores proponen que para una mezcla de compuestos organoclorados la velocidad de reacción puede ser descrita adecuadamente mediante una ecuación cinética basada en un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood.

Como resultado de esta revisión bibliográfica puede concluirse una alta actividad de los catalizadores a base de Pd en la hidrodecloración de diclorometano en fase gas. Aunque la mayor parte de los estudios utilizan alúmina como soporte, las propiedades físico-químicas del carbón activo lo convierten en una alternativa interesante para este tipo de procesos. La alta capacidad hidrodeclorante del Pd junto con las características del carbón activo, permiten plantear sistemas catalíticos muy prometedores para su utilización en el tratamiento de corrientes gaseosas diluidas de diclorometano mediante hidrodecloración catalítica.

1.4. LOS CATALIZADORES DE Pd/CARBÓN ACTIVO

El principal inconveniente de los catalizadores basados en Pd reside en el alto precio de este metal (9,3 €.g⁻¹, cotización en bolsa, Madrid 5 de octubre 2007). Para tratar de solventar este inconveniente en la medida de lo posible, los catalizadores de Pd suelen prepararse utilizando un soporte sólido que permita un alto grado de dispersión del metal. En este sentido, se han utilizado distintos materiales, entre los que cabe citar alúmina, sílice, trifluoruro de aluminio, destacando el más reciente interés por el carbón activo.

El carbón activo puede definirse como un material carbonoso con una estructura porosa bien desarrollada, que se traduce en una elevada superficie específica (Bansal et al., 1998). Está constituido en un 87-97 % por carbono y el resto de su composición incluye otros elementos, como hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno que proceden de la propia materia prima de origen o se incorporan durante el proceso de preparación (Jankowska et al., 1991). Los átomos de carbono se agrupan en estructuras aromáticas condensadas y planas que se acoplan de forma irregular, dejando espacios intersticiales entre ellas, que dan lugar a la formación de poros (Stoekli, 1990).

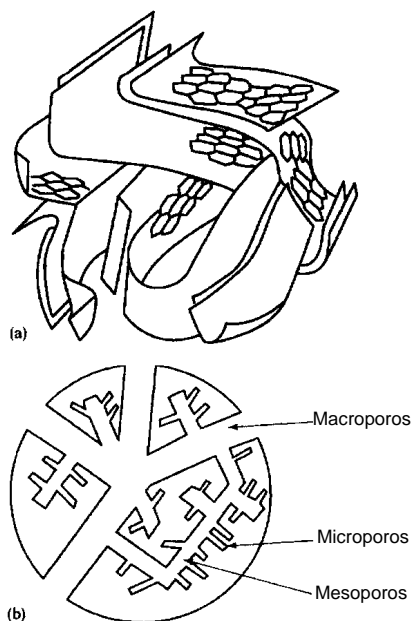


Figura 1.5. Estructura porosa del carbón activo (Stoekli, 1990)

Entre las características del carbón activo que lo convierten en un soporte adecuado para la preparación de catalizadores cabe destacar:

- Alta estabilidad térmica.
- Buena resistencia mecánica.
- Buena resistencia química, excepto a altas temperaturas en atmósfera oxidante.
- Posibilidad de controlar la distribución de poros durante su preparación.
- Puede prepararse en diferentes formas físicas (polvo, granular, extruídos), lo que le confiere una alta versatilidad en su aplicación como soporte.
- La naturaleza química de su superficie puede ser modificada mediante diversos tratamientos para mejorar sus propiedades.
- La fase activa puede ser recuperada tras el uso del catalizador mediante la combustión de carbón activo.
- Su coste suele ser inferior al de otros soportes.

Las características físico-químicas del carbón activo dependen de la materia prima de origen y del método utilizado en su preparación. En principio, cualquier sustancia con un alto contenido en carbono puede ser utilizada como material de partida.

Entre ellas las más habituales son la antracita, carbones grasos, coque de petróleo, turba, madera, cáscara de nuez, coco y almendra, huesos, así como otros muchos productos de naturaleza lignocelulósica. De forma general el proceso de fabricación de carbón activo consta de dos etapas que pueden realizarse de forma simultánea o consecutiva:

- Carbonización de la materia prima para eliminar los compuestos volátiles y formar una estructura porosa primaria. Este proceso se realiza en hornos rotatorios o de pisos a temperaturas inferiores a 800 °C en una corriente continua de gas inerte. La velocidad de calentamiento, la temperatura final, el tiempo a dicha temperatura y el material de partida son los factores que determinan la calidad y cantidad del producto formado.
- Activación del producto carbonizado para desarrollar su estructura porosa e introducir grupos superficiales en el carbón (Wigmans, 1989). La activación puede realizarse física o químicamente. En la activación química, carbonización y activación se realizan en un único paso, sometiendo a la materia prima, impregnada con ciertos agentes químicos, a descomposición térmica. La activación física consiste en la gasificación parcial del material carbonizado, con vapor de agua o con CO₂, comunmente en el intervalo de temperaturas de 800 - 900 °C.

Los carbones activos presentan, en general, una distribución amplia de tamaños de poros. La definición de los distintos tipos de poros se basa en su anchura o en su diámetro, en el caso de tratarse de poros cilíndricos. De este modo se distinguen los microporos, con una anchura de poro hasta 2 nm, los mesoporos, entre 2 y 50 nm, y los macroporos, mayores de 50 nm (Bansal et al., 1998).

En general, el empleo de carbones activos con una elevada área superficial facilita una buena dispersión del metal en los catalizadores Pd/CA. Sin embargo, una estructura porosa apropiada es condición necesaria, pero no suficiente, para garantizar que las características del catalizador final sean las adecuadas. La naturaleza química de la superficie del carbón activo constituye también un factor importante. Los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activo pueden influir en la dispersión del Pd en el catalizador y en la resistencia a la sinterización (Prado-Bruguete et al., 1989). Los grupos oxigenados determinan la acidez o basicidad de los carbones activos.

En los catalizadores de Pd/CA los grupos que confieren al carbón carácter ácido (ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos, lactonas, fenoles, carbonilos, ésteres, etc.) pueden actuar como puntos de anclaje para el metal durante la preparación del catalizador. Asimismo, un elevado contenido en grupos ácidos en el carbón disminuye su hidrofobicidad, de manera que la superficie resulta más accesible al precursor metálico (Moreno-Castilla et al., 2001).

El carácter anfótero de la superficie representa otra de las propiedades claves del carbón activo en su empleo como soporte catalítico. Las fuerzas atractivas o repulsivas generadas entre la superficie del carbón activo y el precursor de la fase metálica afectan a la dispersión del Pd en el catalizador final (Radovic et al., 1997).

Además, de las características del carbón activo, las propiedades de los catalizadores Pd/CA vendrán determinadas por el método utilizado para su preparación (impregnación, intercambio iónico, deposición-precipitación, etc.). La impregnación es el procedimiento más habitual para la preparación de este tipo de catalizadores. Consiste, básicamente, en poner en contacto la disolución precursora que contiene la fase activa con el soporte. La impregnación puede llevarse a cabo mediante dos métodos de contacto: impregnación en exceso de disolución e impregnación húmeda incipiente.

Para la preparación de catalizadores de Pd/CA, se utilizan distintos precursores de Pd, que pueden dar lugar a distintos tipos de interacciones con el soporte. La dispersión del metal depende en gran medida de las fuerzas de atracción o repulsión existentes entre el precursor de Pd y el soporte (Gurrath et al., 2000). Por otro lado, dependiendo de la estructura molecular del precursor, su penetración en el soporte resultará más o menos fácil (Toebe et al., 2001). De este modo, el anión PdCl_4^{2-} , procedente de la disolución acuosa de PdCl_2 , con una estructura plana y pequeño tamaño, puede introducirse en los poros con mayor facilidad que las moléculas de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ o $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Esta es una de las razones por las que el PdCl_2 es el precursor más utilizado en la preparación de catalizadores de Pd/CA por impregnación. El empleo de esta sal favorece una alta relación $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ tras las etapas de secado y reducción (Toebe et al., 2001), lo que puede influir en la actividad de los catalizadores.

En resumen, las características físico-químicas de los catalizadores de Pd/CA están determinadas por el carbón activo empleado como soporte, por el precursor de la fase activa y por el método de preparación utilizado. A su vez, dichas características son claves en relación con la respuesta del catalizador frente a una aplicación específica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. CATALIZADORES

Los catalizadores ensayados en este trabajo están constituidos por Pd, soportado sobre carbón activo. Se han utilizado tres catalizadores comerciales suministrados por Engelhard S.r.l., así como catalizadores preparados en el laboratorio.

2.1.1. Catalizadores comerciales

Se ensayaron tres catalizadores comerciales de Pd depositado sobre carbón activo granular, suministrados por la empresa Engelhard (Italia) S.r.l (E1F, E2F y E3F). Los tres son similares en cuanto a contenido en fase activa (0,5 % Pd) y difieren entre sí en el diámetro de partícula del carbón activo utilizado durante su preparación. En todos los casos, los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de reducción por el fabricante, a fin de activarlos de cara a su utilización en reacciones de hidrogenación, de acuerdo con las especificaciones técnicas suministradas por la empresa Engelhard.

Tabla 2.1. Ficha técnica de los catalizadores suministrados por Engelhard (Italia) S.r.l

Catalizador	Contenido en Pd (%)	Soporte	Código comercial	Tamaño de partícula
E1F	0,5	Carbón activo	43909	1,4 - 3,4 mm
E2F	0,5	Carbón activo	42949	2,4 – 4,7 mm
E3F	0,5	Carbón activo	43946	4,0 - 9,9 mm

2.1.2. Preparación de los catalizadores en el laboratorio

2.1.2.1. Materiales

Se prepararon, caracterizaron y ensayaron varios catalizadores a base de Pd soportado sobre carbón activo. Como agentes precursores para la incorporación del Pd se emplearon PdCl_2 y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. En cuanto al soporte se utilizaron dos carbones activos, cuyas fichas técnicas se resumen en las Tablas 2.2 y 2.3. El volumen de retención, determinado como aquel que es capaz de adsorber un gramo de carbón activo de una

disolución acuosa, es $2,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, para los carbones Erkimia y Chemviron, respectivamente.

Tabla 2.2. Ficha técnica del carbón activo Erkimia.

Descripción	Supersorbón K
Tamaño de partícula	4,0 – 13,0 mm
Densidad aparente	$\sim 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Contenido en agua	< 5 %
Contenido en heteroátomos	< 1 % (S, Fe, Ca, Na, Al y K)
Cenizas (600 °C)	< 6 %

Tabla 2.3. Ficha técnica del carbón activo Chemviron.

Descripción	Centaur HSL 8x30
Diámetro de partícula	0,6 - 2,4 mm
Tamaño efectivo	0,8 - 1,0 mm
Densidad aparente	$> 560 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Índice de yodo	$> 825 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Cenizas (600 °C)	< 7 %

2.1.2.2. Métodos de preparación

Los catalizadores se prepararon por impregnación a mojado incipiente y por impregnación en exceso de disolución. Para ello, se disolvió la correspondiente sal de Pd (PdCl_2 o $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) en agua destilada, ajustando la concentración para conseguir el contenido nominal de Pd deseado en el catalizador. Con el fin de facilitar la disolución de la sal se añadió ácido clorhídrico o nítrico (en función de la sal utilizada) hasta alcanzar un $\text{pH} < 3$.

La mayor parte de los catalizadores se prepararon por el método de impregnación a a mojado incipiente y sólo uno fue preparado por impregnación en exceso de disolución.

La impregnación a mojado incipiente (IMI) se llevó a cabo añadiendo al carbón activo un volumen de disolución del precursor igual a su volumen de retención. La disolución del precursor de paladio obtenida se incorporó, gota a gota, al carbón activo tamizado previamente entre 0,25 y 0,5 mm, removiendo la pasta periódicamente.

La impregnación en exceso de disolución (IED) se realizó mezclando el carbón activo con un volumen de la disolución del precursor equivalente a seis veces el volumen de retención del carbón activo. La mezcla se mantuvo en agitación durante 6 horas, para favorecer la adsorción de la fase activa por el soporte, y posteriormente el líquido se separó del carbón impregnado por decantación y filtración.

Una vez impregnado el soporte con la disolución de Pd, el sólido se secó a temperatura ambiente durante una noche, sometiéndolo, posteriormente, a una rampa de calentamiento de $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y manteniéndolo a esta temperatura durante 2 horas.

La última fase de la preparación de los catalizadores fue el pre-tratamiento de reducción. Los catalizadores se calentaron en un caudal continuo de hidrógeno ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, c.n.) desde temperatura ambiente hasta 250 o $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), manteniendo dicha temperatura durante 2 horas.

La identificación de los catalizadores preparados se resume en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Identificación de los catalizadores preparados.

Catalizador	Método de impregnación	Sal precursora de Pd	Contenido nominal en Pd (%)	Carbón activo
CECLA-1,2	IED	PdCl_2	1,2	Erkimia
CECLI-1,2	IMI	PdCl_2	1,2	Erkimia
CECLI-1,0	IMI	PdCl_2	1,0	Erkimia
CECLI-0,7	IMI	PdCl_2	0,7	Erkimia
CECLI-0,5	IMI	PdCl_2	0,5	Erkimia
CECLI-0,2	IMI	PdCl_2	0,2	Erkimia
CENI-1,2	IMI	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,2	Erkimia
CCCLI-0,5	IMI	PdCl_2	0,5	Chemviron

2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Con el fin de establecer correlaciones entre la actividad del catalizador y sus propiedades físico-químicas y, a su vez, entre éstas y la composición y/o método de preparación, se determinaron algunas de las características de los catalizadores antes y después de haber sido utilizado en la reacción de hidrodechloración del diclorometano.

Las distintas técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las propiedades físico-químicas se resumen en la Tabla 2.8, dónde se indica, en cada caso, la información que proporcionan.

Tabla 2.8. Técnicas de caracterización físico-químicas

Técnica	Información suministrada
Adsorción-desorción de N ₂	Área superficial, volumen y distribución de microporos
Porosimetría de Hg	Volumen y distribución de meso y macroporos
Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	Contenido en Pd del catalizador
Análisis elemental	Composición química del carbón activo
Desorción térmica programada de CO y CO ₂ en atmósfera de N ₂ .	Grupos oxigenados en la superficie del carbón activo
Quimisorción de CO	Dispersión del metal (Pd)
Espectroscopia electrónica de rayos X	Estado de oxidación del Pd y composición superficial
Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	Distribución del paladio en el soporte

2.2.1. Caracterización de la estructura porosa

La estructura porosa de un catalizador viene definida por una serie de características, entre las que cabe destacar el área superficial y la distribución de tamaño de poros. Ambas fueron determinadas en los catalizadores de Pd/CA a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y por porosimetría de Hg.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizaron a 77 K en un equipo automático de adsorción de gases Quantachrome modelo Autosorb 1. Las muestras (0,15 - 0,25g) se desgasificaron previamente durante 12 horas a 250 °C a un vacío de $6,5 \cdot 10^{-2}$ atm

El valor de la superficie específica de los catalizadores se calculó a partir de los datos correspondientes a presiones relativas de 0,05 a 0,2 utilizando la ecuación BET. El volumen de microporos se calculó a partir de la rama de desorción de la isoterma mediante el método “t” (Lippens et al., 1964). Por otro lado, el volumen de mesoporos estrechos (diámetro < 8 nm) se obtuvo a partir del volumen de nitrógeno adsorbido entre las presiones relativas de 0,385 y 0,787.

Los volúmenes de meso y macroporos en los catalizadores se obtuvieron aplicando la ecuación de Washburn a los datos obtenidos en la porosimetría de mercurio. Se utilizó un ángulo de contacto $\theta = 140.3^\circ$ y una tensión superficial de mercurio de 0,480 N/m a 25°, valores recomendados por la IUPAC. El análisis se realizó en un porosímetro Fisons Instruments Pascal, utilizando alrededor de 0,2 g de muestra previamente secada a 110 °C durante 16 horas. El intervalo de presiones fue de 0,1 kPa y 400 kPa para la medida de porosidad en la región ultra-macroporosa (15.000 - 120.000 nm de diámetro) y entre 0,1 MPa y 200 MPa para determinar el volumen total y tamaño de poro con diámetro entre 7 y 15.000 nm.

2.2.2. Análisis elemental y contenido en Pd

La composición elemental (C, H, N y S) de los carbones activos se determinó mediante un analizador LECO CHNS-932 acoplado a una microbalanza, cuya resolución es de 0,1 µg y con rango de pesada de hasta 5,1 g.

Por otro lado, la determinación cuantitativa del contenido en Pd de los catalizadores se realizó por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Para llevar a cabo el análisis se realizó una disgregación previa de la muestra (polvo fino) mediante su digestión con agua regia, tras ser ésta secada a 110 °C durante 18 horas. Posteriormente, se completó la disgregación con un tratamiento en un horno de microondas (Milestone MLS 1200 Mega) a una potencia de

500W durante 40 min. Los análisis se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo Elan 6000, equipado con un detector de masas.

2.2.3. Análisis químico superficial

2.2.3.1. Desorción térmica programada

La desorción térmica programada (DTP) se empleó para la determinación de la composición química de la superficie del carbón activo, a través de la descomposición de los grupos oxigenados, que evolucionan como CO y CO₂ al calentar la muestra en atmósfera de N₂. La desorción de los diferentes grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón tiene lugar en función de la temperatura de calentamiento (Moreno-Castilla et al. 1995; Figueiredo et al., 1999).

Para llevar a cabo los ensayos de desorción térmica programada las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 900 °C, a una velocidad de 10 °C.min⁻¹, con un caudal de nitrógeno de 200 mL.min⁻¹ (c.n.). El equipo empleado para realizar estos análisis consta de un horno y una unidad de alimentación, regulación y control de gases, en cuyo interior se localiza un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro. Las muestras se depositaron sobre lana de cuarzo en el interior del tubo permitiendo el paso del gas. La temperatura se controla automáticamente, mediante un controlador que recibe la señal de un termopar en contacto con la muestra. El caudal de gas se regula mediante un controlador de flujo másico, Brooks modelo 5850 TR. Los gases de salida pasan a dos analizadores de infrarrojo cercano Siemens, modelo Ultramat 22, mediante los cuales se determina la concentración de CO y CO₂ en el gas de salida.

2.2.3.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

El estado químico del paladio y la composición superficial de los catalizadores se determinaron por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esta técnica permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la muestra a partir de la energía de ligadura específica de cada elemento y de la relación entre la intensidad de los picos fotoelectrónicos y la concentración de dicho elemento, respectivamente (Venecia et al., 2003).

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo de la casa Physical Electronics, modelo 5700C Multitechnique System, empleando radiación de Mg-K α (1253.6 eV) como fuente de excitación. Para todas las muestras se realizaron los espectros generales de la superficie mediante un barrido energético, que llegó hasta los 1200 eV, con el fin de determinar los elementos presentes en la superficie del catalizador. Para eliminar el efecto de carga, las energías de ligadura se corrigieron tomando el pico de C 1s como referencia (284,6 eV). Los valores de energía de ligadura de los electrones de los orbitales 3d del Pd, 1s del C y 1s del O, medidos en el máximo de los picos respectivos, se utilizaron para determinar el estado químico de las especies presentes en la superficie de los catalizadores. El ancho de pico a la mitad de su altura (FWHM) permite tener una idea del número de especies que dan lugar a un determinado pico en el espectro. El porcentaje de cada especie se obtuvo por deconvolución de la curva común.

La intensidad de los picos (I), corregida en cada caso por el número de acumulaciones del espectro, se estimó por integración del área de cada pico tras ajustar la curva experimental a una mezcla de curvas Gaussianas-Lorentzianas y sustraer el ruido del equipo. El número de átomos del elemento i (A_i) en la superficie del sólido, viene dado por la expresión:

$$A_i = \frac{I_i}{S_i} \quad [2.1]$$

donde S_i es el “*factor de sensibilidad atómica*”, que depende de varios parámetros característicos del equipo y del elemento (radio iónico y orbital de procedencia del electrón). Dadas las líneas empleadas para determinar las intensidades, en este trabajo se han utilizado valores de S de 4,6, 0,25 y 0,63 para el Pd 3d, C 1s y O 1s, respectivamente (Wagner et al., 1997; Wagner et al., 1981).

La relación atómica superficial de los distintos elementos (RA) se obtiene mediante:

$$RA = \frac{A_i}{\sum A_i} = \frac{I_i/S_i}{\sum I_i/S_i} \cdot f \quad [2.2]$$

donde el factor f corrige la eficacia del detector cuando la diferencia de energías cinéticas de los fotoelectrones es considerable. En nuestro caso, las energías cinéticas pueden considerarse semejantes por lo que esta función se tomó igual a 1.

2.2.4. Dispersión del Pd

La dispersión del Pd sobre la superficie del catalizador se estudió por quimisorción de CO y por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

2.2.4.1. Quimisorción de CO

La quimisorción de CO permite estudiar la dispersión del Pd sobre la superficie del catalizador. Frente a la quimisorción de H₂ presenta la ventaja de obviar los inconvenientes derivados de la formación de hidruros de paladio, siendo también preferible a la quimisorción de O₂ (Gómez-Sainero, 1997). La técnica se basa en la quimisorción selectiva del CO sobre el Pd, lo que permite calcular el número de átomos superficiales del mismo que están accesibles a los reactantes.

Para llevar a cabo el análisis se utilizó un equipo volumétrico de adsorción de gases, de la casa Micromeritics, modelo ASAP 2010. Previamente, el catalizador estudiado se somete a una desgasificación a 340 °C durante 16 horas, seguida de una reducción en hidrógeno a 200 °C durante una hora. A continuación se deja enfriar la muestra hasta 35 °C y a esta temperatura pone en contacto con un flujo de CO. De este modo se obtiene una primera isoterma, que informa acerca de la cantidad de CO quimisorbido y fisisorbido en el catalizador. Posteriormente, se vuelve a desgasificar la muestra pero esta vez a 35 °C durante 4 horas, y se repite el tratamiento con CO en condiciones similares a las anteriores. Esta segunda isoterma sólo informa sobre el CO fisisorbido. Por diferencia se obtiene la cantidad de CO quimisorbida.

La dispersión metálica (D) se calcula como el cociente entre el número de átomos de paladio accesibles a los reactantes (Pd_{accs}) y el número total de átomos de paladio contenidos en el catalizador (Pd_t):

$$D(\%) = \frac{Pd_{accs}}{Pd_t} \cdot 100 \quad [2.3]$$

El número de átomos de paladio accesibles a los reactantes (Pd_{accs}) se calcula a partir del número de moléculas de CO quimisorbidas (CO_{ads}). Para realizar este cálculo es necesario tener en cuenta la estequiometría de la adsorción de CO sobre los átomos de paladio (Pd_{accs}/CO_{ads}), este dato no es una constante absoluta, ya que, la adsorción de CO sobre el Pd puede tener lugar de acuerdo con las configuraciones siguientes:



Considerando el tipo de enlace CO-Pd, el número de átomos de paladio accesibles a los reactantes en la muestra analizada puede calcularse como:

$$Pd_{accs} = \frac{V_{CO}}{V_{CO}^M} \cdot N_A \cdot E \quad [2.4]$$

donde V_{CO} corresponde al volumen de CO quimisorbido sobre el paladio formando una monocapa en condiciones normales, V_{CO}^M es el volumen molar de CO en las mismas condiciones, N_A es el número de Avogadro y E se refiere a la estequiometría de la adsorción de CO sobre los átomos de paladio (Pd_{accs}/CO_{ads}). Para los valores habituales de dispersión metálica suele aceptarse que el valor de E es 1.

El número total de átomos de Pd por gramo de catalizador (Pd_t) puede calcularse mediante:

$$Pd_t = \frac{N_A \cdot \%Pd}{PA \cdot 100} \quad [2.5]$$

donde PA es el peso atómico del paladio ($106,4 \text{ g.mol}^{-1}$), y $\%Pd$ el porcentaje de metal en la muestra analizada.

El diámetro medio de partícula de paladio (\bar{d}_p) en nm se calculó a partir de los valores de dispersión obtenidos y asumiendo un modelo de partícula metálica esférica sobre la superficie del soporte (Freel et al., 1972).

$$\overline{d_p} = \frac{6 \cdot 10^5 \cdot PA}{\rho_{Pd} \cdot \sigma_{Pd} \cdot D(\%) \cdot N_A} \quad [2.6]$$

donde ρ_{Pd} corresponde a la densidad del metal ($12,1 \text{ g.cm}^{-3}$) y σ_{Pd} es el área efectiva de un átomo de Pd ($8,3 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{átomo}^{-1}$).

2.2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Esta técnica permite visualizar la microestructura de los catalizadores. Para llevar a cabo este análisis es necesario realizar una preparación previa de la muestra. Los catalizadores fueron tamizados a tamaño polvo y suspendidos en n-hexano. La suspensión obtenida se sometió a ultrasonidos durante 10 minutos para mejorar la dispersión de las partículas y posteriormente se depositó sobre a una rejilla de Cu, dejándola secar a temperatura ambiente durante una noche.

El microscopio electrónico utilizado para el análisis fue un JEOL JEM-2011 que opera con una aceleración de voltaje entre 80 y 200 kV. La resolución del equipo es de 0,194 nm y consigue magnificaciones de hasta 1.500.000. Está equipado con una cámara Gatan CCD, cuyo detector, altamente sensible, permite obtener imágenes digitales de alta resolución. A partir de las imágenes de HRTEM se pueden obtener patrones de rayos X que permiten determinar la estructura cristalina del Pd. La composición de la región observada puede ser determinada *in situ* gracias a un analizador elemental, que permite realizar análisis espectrales o mapas de los diferentes elementos.

La distribución de diámetros de Pd en cada muestra se obtuvo a partir de la medida, mediante el software Scion Image (Scion Corporation), de más de 200 partículas observadas en las micrografías de HRTEM.

2.3. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LOS ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los ensayos de hidrodechloración se realizaron en la instalación que se muestra en la Figura 2.1.

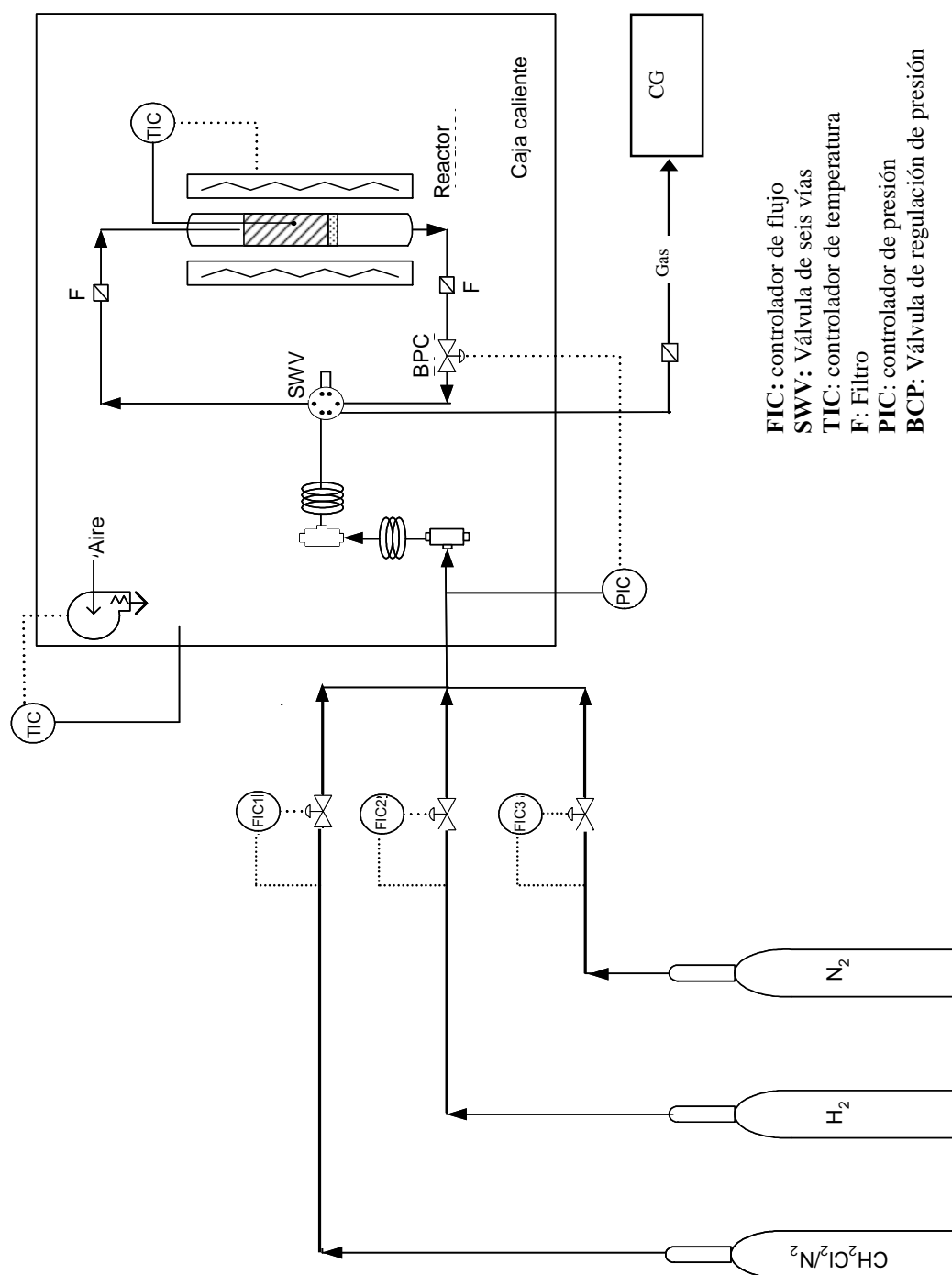


Figura 2.1. Esquema del equipo de reacción.

La unidad central de la instalación es un reactor de lecho fijo, constituido por un tubo de acero inoxidable, con un diámetro interno de 0,64 cm y 24,5 cm de longitud. En la zona central dispone de una placa porosa sobre la cual se sitúa el catalizador en forma granular. El reactor está ubicado en el interior de un horno y el conjunto se sitúa en un sistema de caja caliente que permite mantener todas las conducciones a la temperatura fijada, en este caso 170 °C, a fin de evitar la condensación de los compuestos involucrados en la reacción.

El sistema dispone de una válvula de seis vías (SWV) que permite dirigir la mezcla de gases, bien al sistema de análisis, a través de un bypass, para la determinación del diclorometano presente en la corriente de alimentación, o bien al reactor. Los filtros (F) a la entrada y salida del equipo de reacción permiten retener las eventuales partículas sólidas arrastradas por la corriente de gas.

La conducción que une el equipo de reacción y el sistema de análisis es una tubería de acero inoxidable que se encuentra calefactada, con el fin de evitar la condensación de los gases que abandonan la caja caliente tras la reacción.

La regulación y control de todas las condiciones de operación (caudal de gases, temperatura del horno, temperatura del lecho y presión) se realiza de forma automática. El control está centralizado en un autómata que envía la señal a un ordenador, en el que el software Adkir permite el control de todas las variables del proceso (Figura 2.2). El control de temperatura (TIC) utiliza como sondas de medida dos termopares situados, tanto en la caja caliente, como en el propio reactor. La presión del sistema se controla (PIC) mediante una válvula (BPC) situada a la salida del reactor.

Los experimentos se realizaron de forma continua, ajustando, en cada caso, el caudal gaseoso para conseguir el tiempo espacial requerido. La alimentación de los gases al reactor se realizó mediante tres líneas de flujo procedentes de botellas independientes que contienen: CH_2Cl_2 en N_2 (4009 ppmv), H_2 puro y N_2 puro, este último utilizado como gas inerte para diluir el diclorometano y ajustar su concentración en la corriente alimentada. Los caudales fueron regulados por controladores de flujo másico electrónicos (FIC) marca Bronkhorst High-Tech B.V.

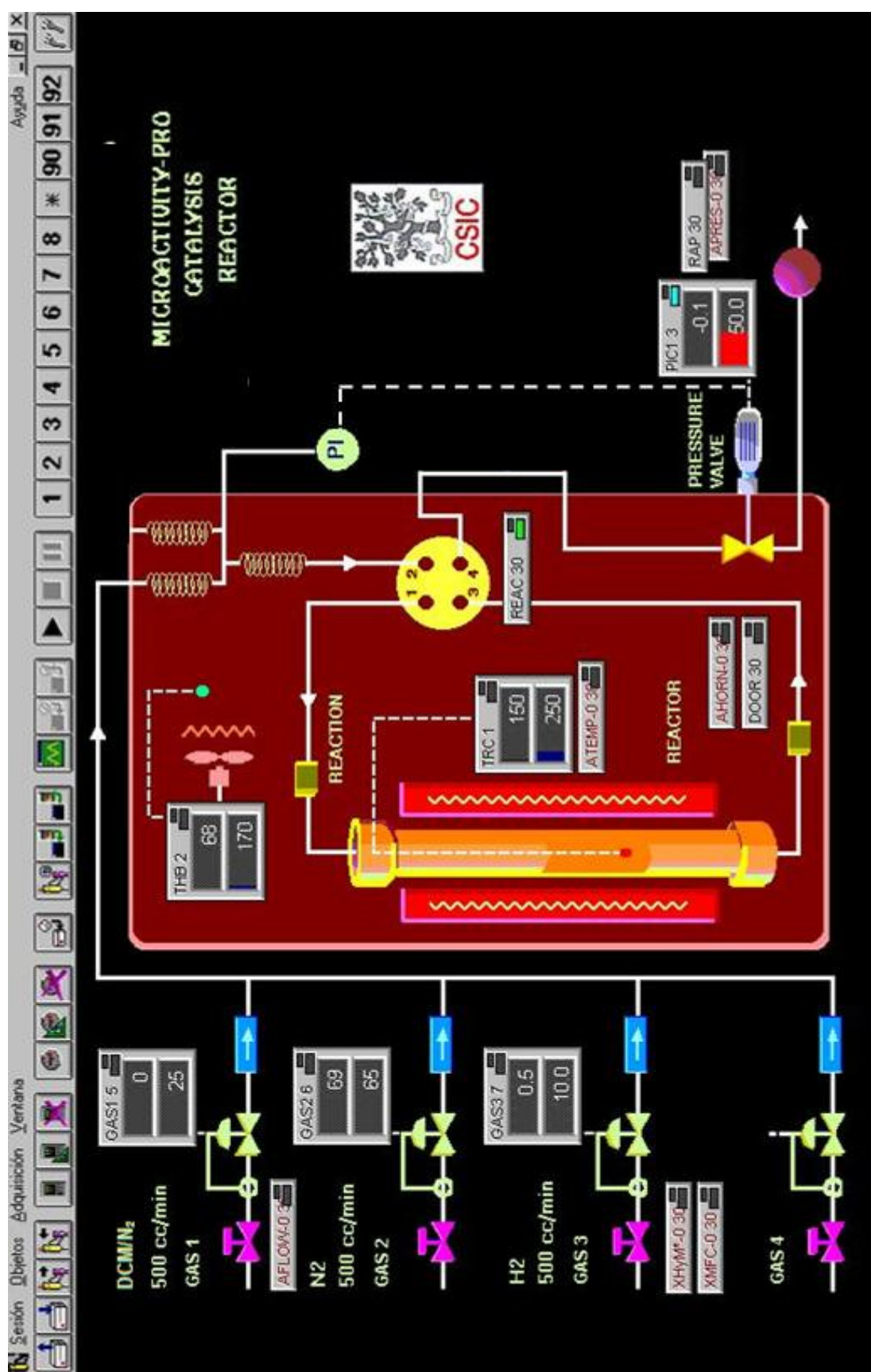


Figura 2.2. Esquema del panel de control del reactor

El catalizador se introdujo en el reactor sobre una cama de lana de vidrio situada sobre la placa porosa de la zona central. La lana de vidrio garantiza el contacto entre el extremo del termopar se y el lecho catalítico. La cantidad de catalizador introducida varió entre 0,054 y 1,766 g, dependiendo del tiempo espacial fijado en cada caso.

Previo a la alimentación de los gases reaccionantes se comprobó la estanqueidad de todas las conducciones del sistema, fijando un caudal de 100 mL.min⁻¹ (c.n.) de N₂. Una vez comprobada la ausencia de fugas, se aumentó la temperatura del lecho hasta la de reacción, con una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹. Durante esta etapa se mantuvo un caudal continuo de nitrógeno (75 mL.min⁻¹, c.n.) a través del lecho catalítico. Simultáneamente, la temperatura de trazado se incrementó hasta su valor máximo (170 °C), con objeto de evitar la condensación de las especies involucradas en la reacción en las conducciones del equipo de reacción. Tras alcanzar la temperatura de reacción (~ 30 min) el flujo de nitrógeno se mantuvo durante 90 minutos más con el fin de garantizar una temperatura estable en el interior del lecho.

El caudal de gas (CH₂Cl₂/N₂, 4000 ppmv de DCM) se diluyó con más nitrógeno hasta conseguir la concentración inicial requerida en cada caso. La mezcla se condujo hasta el cromatógrafo de gases a través del conducto que cortocircuita el reactor, siendo analizada antes de comenzar la reacción para conocer su composición exacta. El análisis se repitió seis veces, obteniendo a partir de los resultados un valor medio de la concentración de diclorometano inicial (C_{DCM0}).

La mezcla DCM/N₂ se alimentó durante 120 minutos a través del reactor para saturar el lecho. Tras este periodo se inicia la reacción sustituyendo parte del caudal de nitrógeno por hidrógeno, en la proporción adecuada para conseguir la relación molar H₂/DCM seleccionada.

2.3.1. Sistema de análisis

La identificación de los compuestos implicados en la reacción se llevó a cabo mediante cromatografía gaseosa. El equipo empleado fue un cromatógrafo de gases modelo Varian CP-3800, dotado con un detector de ionización de llama (FID). Se utilizó una columna capilar (CP-SilicaPLOT) de 60 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno, He como gas portador y N₂ como gas de arrastre a la entrada del detector.

Para el análisis de los distintos compuestos la temperatura de inyección se fijó en 120 °C, la temperatura del detector fue de 300 °C y la columna se sometió al programa de calentamiento indicado en la Tabla 2.10.

Tabla 2.9. Programa de calentamiento de la columna cromatográfica.

Temperatura (°C)	Velocidad de rampa (°C·min ⁻¹)	Tiempo (min)	Tiempo total (min)
40	--	2,0	2,0
120	20,0	2,0	8,0
184	8,0	0,0	16,0
185	1,0	0,0	17,0

La cuantificación de los compuestos analizados se realizó a partir de calibrados absolutos obtenidos con patrones de concentración conocida.

En la Figura 2.3 se muestra un cromatograma tipo, en el que se distinguen los compuestos orgánicos implicados en la reacción.

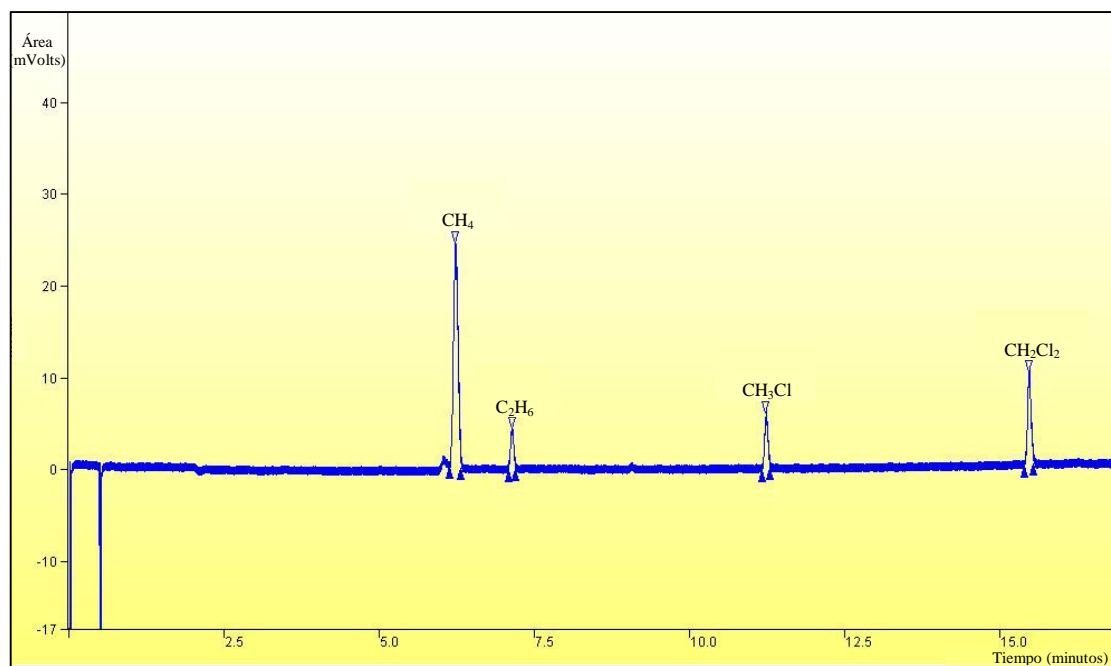


Figura 2.3. Cromatograma tipo de los compuestos implicados en la reacción.

3. ESTUDIOS PRELIMINARES

3. ESTUDIOS PRELIMINARES

La baja velocidad de la reacción de hidrodecloración de diclorometano en fase gas obliga a llevar a cabo el proceso en presencia de un catalizador para que éste pueda tener lugar. Sin embargo, el catalizador modifica la velocidad de reacción pero no altera la constante de equilibrio o punto final de la misma, que está regida por la termodinámica del proceso. De acuerdo con esta afirmación, resulta interesante conocer las posibles limitaciones termodinámicas que pueden condicionar la hidrodecloración de diclorometano en fase gas antes de adentrarse en el estudio práctico de este proceso. En este Capítulo se calculan los parámetros termodinámicos necesarios para la obtención de la conversión de equilibrio que puede alcanzarse en el proceso en el intervalo de temperaturas de 150 a 350 °C (423 - 623 K).

Por otro lado, la eficacia de la hidrodecloración catalítica de diclorometano en fase gas se ve influenciada por numerosas variables. Dentro de los estudios previos llevados a cabo en este trabajo, se analiza la influencia de algunas variables de operación con el fin de seleccionar unas condiciones de reacción adecuadas para llevar a cabo el proceso.

3.1. ESTUDIO TERMODINÁMICO

En el estudio termodinámico de la hidrodecloración de DCM en fase gas en el intervalo de temperaturas de 423 a 673 K, se han considerado las siguientes reacciones:



3.1.1. Calor de reacción

En un proceso isobárico la entalpía de reacción (ΔH) se relaciona con la temperatura según la ecuación:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT \quad [3.1]$$

dónde ΔH_{298}^0 y ΔH_T^0 representan las entalpías estándar de reacción a 298 K y a temperatura T, respectivamente, ambas a 1 atm, y ΔC_p es la variación de la capacidad calorífica molar de la reacción a presión constante. Para calcular ΔH_T^0 de cada reacción es, por tanto, necesario conocer los valores de ΔH_{298}^0 y la forma de la función $\Delta C_p = f(T)$ para los distintos compuestos.

La entalpía estándar de reacción a 298 K y 1 atm viene dada por:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n_i \cdot \Delta H_f^0(\text{reactivos}) \quad [3.2]$$

donde ΔH_f^0 es la entalpía de formación a 298 K y n_i corresponde al coeficiente estequiométrico de cada compuesto en la reacción considerada. Los valores de entalpía de formación de las distintas especies implicadas en la reacción se recogen en la Tabla 3.1 (Lide, 1999):

Tabla 3.1. Entalpía de formación de los distintos compuestos a 298 K.

COMPUESTO	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)
CH ₂ Cl ₂	-92,5
CH ₄	-74,7
CH ₃ Cl	-80,8
C ₂ H ₆	-84,7
H ₂	0,0
HCl	-92,3

A partir de estos datos se obtiene entalpía estándar de reacción a 298 K para cada una de las reacciones consideradas:

Reacción (1): $\Delta H_{298,I}^0 = -166,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Reacción (2): $\Delta H_{298,II}^0 = -80,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Reacción (3): $\Delta H_{298,III}^0 = -268,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La variación de la capacidad calorífica en cada reacción a una temperatura T se calcula a partir de las capacidades caloríficas de los reaccionantes y productos, de acuerdo con:

$$\Delta C_p = \sum n_i \cdot C_{p_i}(\text{productos}) - \sum n_i \cdot C_{p_i}(\text{reaccionantes}) \quad [3.3]$$

donde C_{p_i} es la capacidad calorífica molar de cada compuesto a presión constante, que puede expresarse en función de la temperatura. La Tabla 3.2 recoge las correspondientes funciones para cada uno de los compuestos implicados en las reacciones estudiadas (Reid et al., 1977).

Tabla 3.2. Expresión de C_{p_i} en función de la temperatura

COMPUESTO	C_{p_i} (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CH ₂ Cl ₂	$1,29 \cdot 10^{-2} + 1,62 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,30 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 4,20 \cdot 10^{-11} \cdot T^3$
CH ₄	$1,92 \cdot 10^{-2} + 5,21 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,20 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 1,13 \cdot 10^{-11} \cdot T^3$
CH ₃ Cl	$1,39 \cdot 10^{-2} + 1,01 \cdot 10^{-4} \cdot T - 3,89 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 2,56 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$
C ₂ H ₆	$5,41 \cdot 10^{-3} + 1,78 \cdot 10^{-4} \cdot T - 6,93 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 8,71 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$
H ₂	$2,71 \cdot 10^{-2} + 9,27 \cdot 10^{-6} \cdot T - 1,38 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 7,64 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$
HCl	$3,03 \cdot 10^{-2} - 7,20 \cdot 10^{-6} \cdot T + 1,25 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 3,90 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$

A partir de estas expresiones se obtiene:

$$\text{Reacción (1): } \Delta C_{p,I} = 1,26 \cdot 10^{-2} - 1,43 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,96 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 7,64 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 \quad [3.4]$$

$$\text{Reacción (2): } \Delta C_{p,II} = 4,07 \cdot 10^{-3} - 4,74 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,18 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 5,10 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 \quad [3.5]$$

$$\text{Reacción (3): } \Delta C_{p,III} = 1,92 \cdot 10^{-2} - 2,03 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2,82 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1,14 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 \quad [3.6]$$

Por tanto, la entalpía de reacción (ΔH_T^0) para una temperatura T, en cada una de las reacciones consideradas, se puede obtener a partir de las ecuaciones:

$$\text{Reacción (1): } \Delta H_{T,I}^0 = -165,92 + 1,26 \cdot 10^{-2} \cdot T - 7,16 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 6,49 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 1,91 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 \quad [3.7]$$

$$\text{Reacción (2): } \Delta H_{T,II}^0 = -79,39 + 4,07 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,87 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 3,92 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 1,28 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 \quad [3.8]$$

$$\text{Reacción (2): } \Delta H_{T,III}^0 = -268,04 + 1,92 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,02 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 9,40 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 2,85 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 \quad [3.9]$$

cuya representación gráfica se muestra en la Figura 3.1, para el intervalo de temperatura de 423 a 623 K.

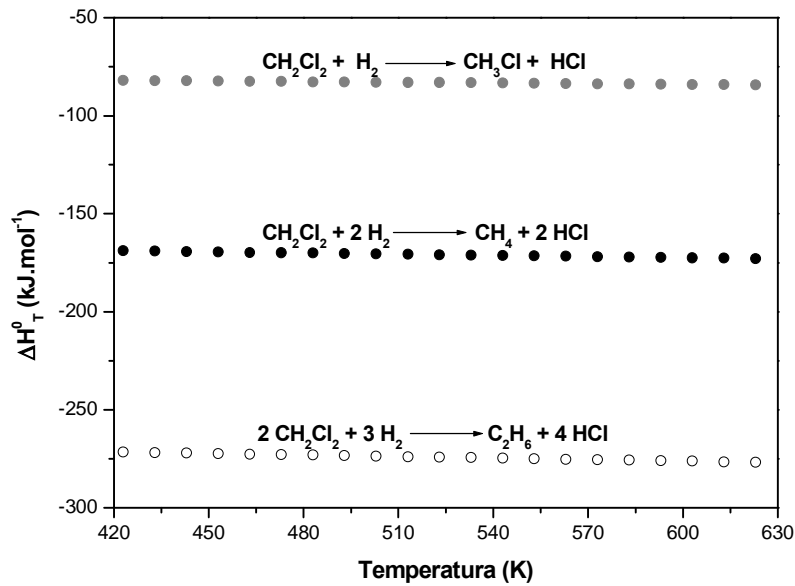


Figura 3.1. Entalpías de reacción en el intervalo de temperaturas de 423 a 623 K.

Como puede verse, las tres reacciones estudiadas son francamente exotérmicas, con una muy ligera disminución de las correspondientes entalpías al aumentar la temperatura en el intervalo considerado.

3.1.2. Energía libre de Gibbs y constante de equilibrio

El valor de la energía libre de Gibbs (ΔG) de una reacción indica si ésta es o no espontánea. El incremento de energía libre a una temperatura puede calcularse mediante la ecuación:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{\pi a_P^n}{\pi a_R^n} \right] \quad [3.10]$$

donde ΔG_T^0 es la variación de la energía libre estándar de la reacción a temperatura T y πa_R^n y πa_P^n corresponden al producto de las actividades de los reaccionantes y productos a dicha temperatura, elevadas a su correspondiente coeficiente estequiométrico.

ΔG^0 puede calcularse mediante la ecuación:

$$\Delta G^0 = \sum n_i \cdot \Delta G_i^0(\text{productos}) - \sum n_i \cdot \Delta G_i^0(\text{reaccionantes}) \quad [3.11]$$

donde ΔG_i^0 representa la energía libre estándar de formación de cada uno de los compuestos implicados; cuyos valores a 298 K se muestran en la Tabla 3.3 (Lide, 1999).

Tabla 3.3. Entalpías de formación para los distintos compuestos.

COMPUESTO	$\Delta G_{298,i}^0$ (kJ.mol ⁻¹)
CH ₂ Cl ₂	-65,9
CH ₄	-50,7
CH ₃ Cl	-57,4
C ₂ H ₆	-32,9
H ₂	0,0
HCl	-95,3

A partir de dichos valores, se obtiene la variación de la energía libre estándar para cada una de las reacciones consideradas, a 298 K.

$$\text{Reacción (1): } \Delta G_{298,I}^0 = -175,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Reacción (2): } \Delta G_{298,II}^0 = -86,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Reacción (3): } \Delta G_{298,III}^0 = -268,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

En el equilibrio $\Delta G = 0$, por lo que la ecuación 3.10 queda como:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_a \quad [3.11]$$

siendo K_a la constante de equilibrio de la reacción:

$$K_a = \left[\frac{\pi a_p^n}{\pi a_R^n} \right]_{eq} \quad [3.12]$$

En estado gaseoso las actividades pueden sustituirse por fugacidades y, asumiendo un comportamiento ideal, éstas últimas pueden reemplazarse por presiones parciales. De este modo K_a puede expresarse como:

$$K_a \approx K_p = \left[\frac{\pi P_p^n}{\pi P_R^n} \right]_{eq} \quad [3.13]$$

y, por tanto, la ecuación 3.12 puede describirse como:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad [3.14]$$

La variación de K_p con la temperatura viene dada por la ecuación de Van't Hoff (Reid et al., 1977):

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{R \cdot T^2} \quad [3.15]$$

la cual, agrupando términos e integrando entre $T_1 = 298 \text{ K}$ y $T_2 = T$, conduce a:

$$\ln K_p = \ln K_{p_{298}} + \frac{1}{R} \int_{298}^T \left[\frac{\Delta H_T^0}{T^2} \right] dT \quad [3.16]$$

donde $K_{p_{298}}$ es la constante de equilibrio a 298 K. Mediante la ecuación 3.14 y los correspondientes valores de ΔG_{298}^0 , resulta, para cada una de las reacciones:

$$\textbf{Reacción (1): } \ln K_{p_{298}} = 70,82$$

$$\textbf{Reacción (2): } \ln K_{p_{298}} = 35,04$$

$$\textbf{Reacción (3): } \ln K_{p_{298}} = 114,0$$

Sustituyendo estos valores y ΔH_T^0 (ecuaciones 3.7 a 3.9) en la ecuación 3.16, se obtiene:

$$\textbf{Reacción (1): } \ln K_p = -2,54 + \frac{19958}{T} + 1,51 \ln T - 8,6010^{-3} \cdot T + 3,9010^{-6} \cdot T^2 - 7,6610^{-10} \cdot T^3 \quad [3.17]$$

$$\textbf{Reacción (2): } \ln K_p = 1,40 + \frac{95492}{T} + 0,49 \ln T - 4,65310^{-3} \cdot T + 2,3610^{-6} \cdot T^2 - 5,1110^{-10} \cdot T^3 \quad [3.18]$$

$$\textbf{Reacción (3): } \ln K_p = -4,24 + \frac{32255}{T} + 2,31 \ln T - 1,2210^{-2} \cdot T + 5,6610^{-6} \cdot T^2 - 1,1410^{-9} \cdot T^3 \quad [3.19]$$

La Tabla 3.4 recoge los valores de K_p obtenidos en el intervalo de temperatura considerado (423 - 623 K). Se observa que las constantes de equilibrio de las tres

reacciones presentan valores muy elevados, lo que supone conversiones de diclorometano en el equilibrio superiores al 99 %, dentro de dicho intervalo térmico.

Tabla 3.4. Valores de K_p en el intervalo de temperatura estudiado.

T (K)	K_p		
	REACCIÓN I	REACCIÓN II	REACCIÓN III
423	$1,15 \cdot 10^{22}$	$1,02 \cdot 10^{11}$	$3,16 \cdot 10^{35}$
433	$3,79 \cdot 10^{21}$	$5,95 \cdot 10^{10}$	$5,30 \cdot 10^{34}$
443	$1,31 \cdot 10^{21}$	$3,55 \cdot 10^{10}$	$9,60 \cdot 10^{33}$
453	$4,74 \cdot 10^{20}$	$2,17 \cdot 10^{10}$	$1,87 \cdot 10^{33}$
463	$1,79 \cdot 10^{20}$	$1,35 \cdot 10^{10}$	$3,92 \cdot 10^{32}$
473	$7,04 \cdot 10^{19}$	$8,59 \cdot 10^9$	$8,74 \cdot 10^{31}$
483	$2,88 \cdot 10^{19}$	$5,56 \cdot 10^9$	$2,07 \cdot 10^{31}$
493	$1,22 \cdot 10^{19}$	$3,66 \cdot 10^9$	$5,20 \cdot 10^{30}$
503	$5,32 \cdot 10^{18}$	$2,45 \cdot 10^9$	$1,38 \cdot 10^{30}$
513	$2,40 \cdot 10^{18}$	$1,66 \cdot 10^9$	$3,84 \cdot 10^{29}$
523	$1,11 \cdot 10^{18}$	$1,14 \cdot 10^9$	$1,12 \cdot 10^{29}$
533	$5,33 \cdot 10^{17}$	$7,99 \cdot 10^8$	$3,43 \cdot 10^{28}$
543	$2,61 \cdot 10^{17}$	$5,65 \cdot 10^8$	$1,09 \cdot 10^{28}$
553	$1,31 \cdot 10^{17}$	$4,05 \cdot 10^8$	$3,63 \cdot 10^{27}$
563	$6,77 \cdot 10^{16}$	$2,93 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^{27}$
573	$3,56 \cdot 10^{16}$	$2,14 \cdot 10^8$	$4,49 \cdot 10^{26}$
583	$1,92 \cdot 10^{16}$	$1,59 \cdot 10^8$	$1,66 \cdot 10^{26}$
593	$1,05 \cdot 10^{16}$	$1,18 \cdot 10^8$	$6,35 \cdot 10^{25}$
603	$5,89 \cdot 10^{15}$	$8,92 \cdot 10^7$	$2,51 \cdot 10^{25}$
613	$3,36 \cdot 10^{15}$	$6,79 \cdot 10^7$	$1,02 \cdot 10^{25}$
623	$1,95 \cdot 10^{15}$	$5,20 \cdot 10^7$	$4,26 \cdot 10^{24}$

De acuerdo con los valores de K_p mostrados en la Tabla 3.4, la reacción (3) es la más favorable termodinámicamente, seguida por la (1) y la (2). En cualquier caso, los elevados valores de las constantes de equilibrio obtenidos para las tres reacciones de hidrodecloración, permiten descartar la existencia de limitaciones termodinámicas en el intervalo de temperaturas considerado.

3.2. ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA HIDRODECLORACIÓN DE DCM

La ausencia de limitaciones termodinámicas, no implica, desde luego, que la hidrodecloración de DCM pueda llevarse a cabo, en la práctica, como una reacción homogénea en fase gas, ya que, en estas condiciones, la velocidad resulta prácticamente despreciable, como cabe deducir de la amplia experiencia acumulada sobre procesos de hidrogenación. En todo caso, y a efectos de mera confirmación, se realizaron algunos experimentos en este sentido, dentro del intervalo térmico considerado en esta investigación (423 - 623 K), que arrojaron siempre valores de conversión de DCM prácticamente despreciables y la consecuente ausencia de productos de reacción en el análisis de los gases de salida. El proceso requiere, por tanto, el empleo de un catalizador apropiado.

De acuerdo con la bibliografía, los catalizadores de paladio soportado en carbón activo (Pd/CA) muestran una elevada actividad en la hidrodecloración en fase gas de diversos compuestos organoclorados (Dodson et al., 1978; Lokteva et al., 2000; de Jong et al., 2004; Srebowata et al., 2007; Amorim et al., 2005; Chen et al., 2004; Ukisu et al., 2003; Golubina et al., 2004) por lo que se seleccionó dicho tipo de catalizadores para la presente investigación.

La eficacia en la eliminación de diclorometano en corrientes gaseosas vía hidrodecloración catalítica, así como la selectividad a los diferentes productos de reacción, dependen, tanto del catalizador utilizado, como de las condiciones empleadas en el proceso. En una primera fase, se empleó un catalizador comercial para estudiar la influencia de las condiciones de operación sobre la marcha del proceso, antes de acometer la investigación del comportamiento de los catalizadores preparados en nuestro laboratorio.

El protocolo seguido en los ensayos de hidrodecloración realizados con el catalizador comercial de Pd/CA, de cara a obtener una mayor reproducibilidad en los resultados, incluyó, en todos los experimentos, una etapa previa de adsorción de diclorometano, dado el carácter del soporte empleado. Los equipos utilizados así como la metodología seguida en la experimentación se han descrito de manera detallada en el Capítulo 2 de esta Memoria, correspondiente a Materiales y Métodos.

3.2.1. Selección del catalizador comercial de Pd/CA

Para realizar un primer análisis de la influencia de las variables de operación en el proceso, a fin de situar los intervalos de interés de las mismas, se seleccionó un catalizador comercial de Pd/CA entre los suministrados por la empresa Engelhard S.r.l., en base a su actividad en la hidrodecloración de diclorometano. Se recibieron tres partidas de catalizador, con el mismo contenido nominal de Pd (0,5 %), pero con diferente tamaño de partícula, comprendidos entre 1,4 - 3,4 mm, 2,4 - 4,8 mm y 4,0 - 9,9 mm, que se identifican como E1F, E2F y E3F, respectivamente. De acuerdo con la información suministrada por la empresa, la preparación del catalizador incluyó, en todos los casos, una etapa de reducción. Para evaluar su actividad las muestras de catalizador fueron molidas y tamizadas a un tamaño de partícula entre 0,25 y 0,5 mm. En esta fase previa se realizaron experimentos a dos temperaturas y a dos relaciones molares H_2/DCM . Las condiciones de operación empleadas se resumen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Condiciones de operación para la comparación de los catalizadores comerciales.

VARIABLE	ENSAYO A	ENSAYO B	ENSAYO C
Temperatura	200 °C	250 °C	250 °C
Presión	1 atm.	1 atm.	1 atm.
Relación molar H_2/DCM	100	100	400
Concentración de DCM	1000 ppmv	1000 ppmv	1000 ppmv
Tiempo espacial (τ)	1,7 kg.h.mol ⁻¹	1,7 kg.h.mol ⁻¹	1,7 kg.h.mol ⁻¹
Caudal total de gas	100 mL.min ⁻¹	100 mL.min ⁻¹	100 mL.min ⁻¹
Diámetro de partícula	2,5 - 5,0 mm	2,5 - 5,0 mm	2,5 - 5,0 mm

En las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se representan los valores de conversión de DCM y selectividad a los distintos productos de reacción obtenidos con los tres catalizadores comerciales para las dos temperaturas de trabajo (200 y 250 °C), y las dos relaciones molares de H_2 /DCM consideradas (100 y 400).

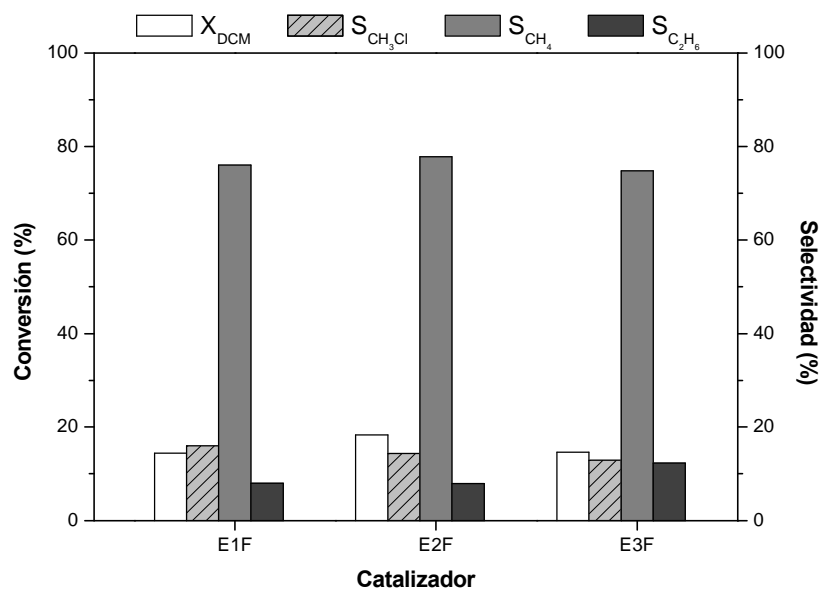


Figura 3.2. Resultados obtenidos con los catalizadores E1F, E2F y E3F. Ensayo A.

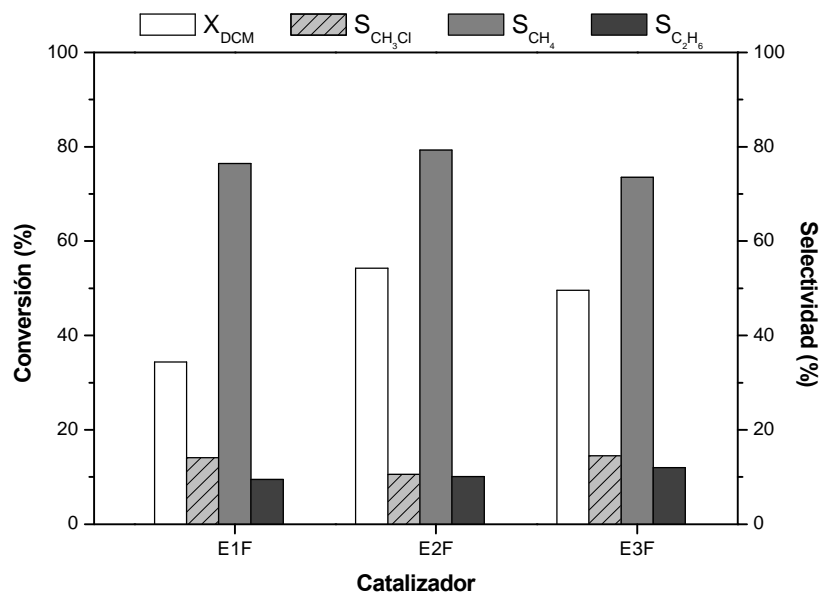


Figura 3.3. Resultados obtenidos con los catalizadores E1F, E2F y E3F. Ensayo B.

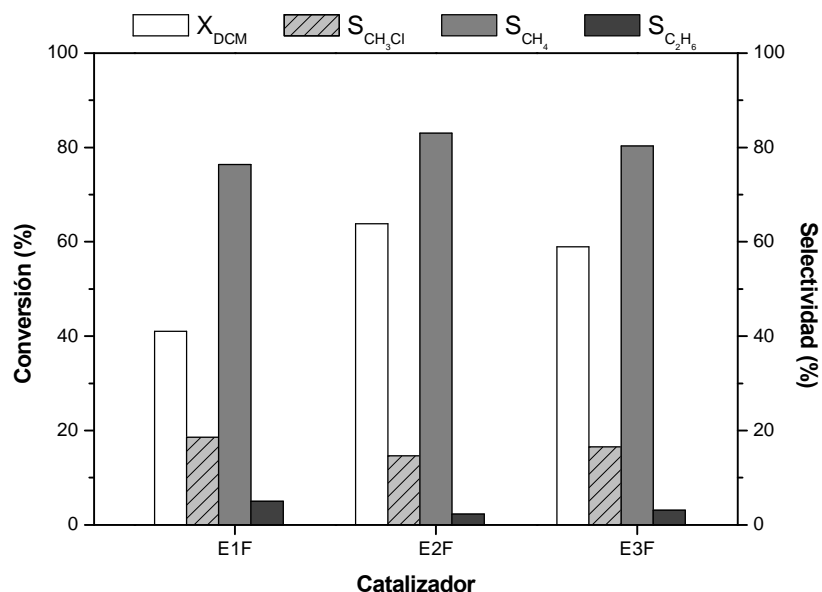


Figura 3.4. Resultados obtenidos con los catalizadores E1F, E2F y E3F. Ensayo C.

En todos los casos, el catalizador E2F resultó el más activo en cuanto a conversión de DCM y un aumento de temperatura, en el intervalo estudiado, conduce a un notable incremento en la actividad. Las diferencias de actividad observadas entre los tres catalizadores se acentúan al trabajar a mayor temperatura de reacción, especialmente las existentes entre los catalizadores E2F y E1F, como puede deducirse al comparar las Figuras 3.2 y 3.4.

Por otro lado, el aumento de la relación molar H_2/DCM de 100 a 400 (Figuras 3.3 y 3.4, respectivamente), conlleva un ligero incremento de la conversión de diclorometano, pero a diferencia del efecto de la temperatura, en este caso, el aumento de conversión observada resultó muy similar para los tres catalizadores. En las condiciones de operación consideradas, no se observaron diferencias importantes en la selectividad hacia los diferentes productos de reacción. No obstante, el empleo del catalizador E1F dio lugar, en todos los ensayos, a valores de selectividad hacia monoclorometano algo mayores que los catalizadores E2F y E3F.

Los resultados obtenidos no permiten establecer una relación clara entre el tamaño de partícula utilizado en la preparación de los catalizadores comerciales y su actividad en la reacción estudiada, por lo que cabe suponer la posible existencia de alguna otra diferencia entre los mismos, que, como se ha indicado, presentan igual

contenido nominal en Pd (0,5 %). Para aclarar este punto, se llevaron a cabo ensayos de caracterización de algunas propiedades físico-químicas potencialmente relacionadas con la actividad.

En primer término, se estudió la estructura porosa a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K y medidas de porosimetría de mercurio. Por otra parte, se determinó el contenido de Pd mediante análisis por ICP-MS y las proporciones relativas de C, O y Pd superficial por XPS. El estudio detallado de la región correspondiente al Pd 3d en los espectros de XPS permitió determinar las especies de este metal presentes en la superficie de los catalizadores.

En la Figura 3.5 se representan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los catalizadores E1F, E2F y E3F. Las tres isothermas se aproximan al Tipo I de la clasificación BDDT (Brunauer et al., 1940), lo que indica que se trata de materiales esencialmente microporosos. Sin embargo, la pendiente de la rama cuasi-horizontal de la isoterma, así como la presencia de histéresis en la rama de desorción, indican una significativa contribución de mesoporos. La Tabla 3.6 resume la estructura porosa de los tres catalizadores comerciales.

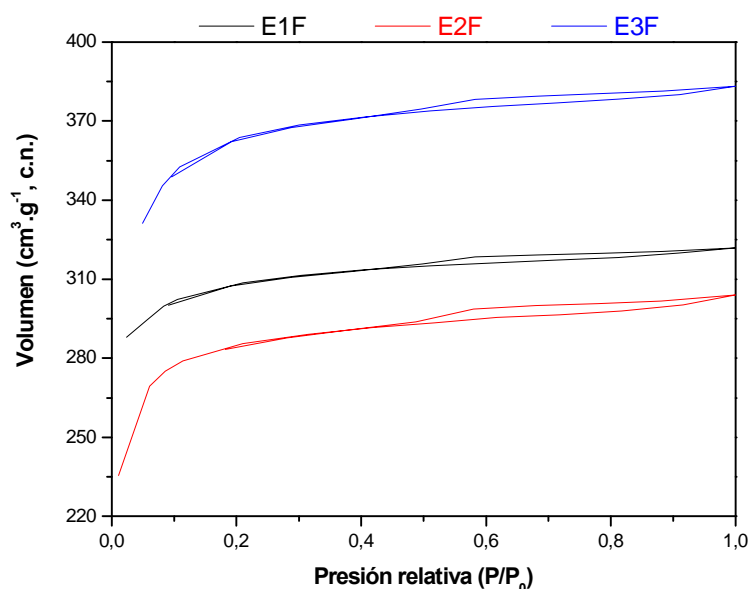


Figura 3.5. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los catalizadores E1F, E2F y E3F.

Tabla 3.6. Propiedades texturales de los catalizadores E1F, E2F y E3F

CATALIZADOR	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_t ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporo}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.}$) $\varnothing < 2 \text{ nm}$	V_{mesoporo} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.}$) $2 < \varnothing < 50 \text{ nm}$	$V_{\text{macroporo}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.}$) $\varnothing > 50 \text{ nm}$
E1F	1016	18	0,475	0,019	0,130
E2F	951	17	0,433	0,017	0,133
E3F	1227	27	0,560	0,027	0,192

Como puede verse, el catalizador E3F es el que presenta una mayor superficie específica, casi un 30 % superior a la del E1F. En cuanto a la distribución del volumen de poros, el contenido en mesoporos es ligeramente mayor en el catalizador E3F. Estos poros presentan un importante interés desde el punto de vista catalítico, ya que dan lugar a un importante desarrollo del área superficial efectiva, al resultar accesibles a las partículas de Pd, que pueden depositarse en su interior durante la preparación del catalizador, lo que puede influir en la distribución del metal y en la concentración de centros activos fácilmente accesibles. El mayor volumen de meso y macroporos en el catalizador E3F se traduce en un mayor desarrollo del área externa, que corresponde a aquella adscrita a esta categoría de poros.

El análisis de los resultados de actividad, en términos de conversión de DCM, en base a la estructura porosa de los catalizadores permite excluir ésta como la causa de las diferencias observadas, ya que precisamente el catalizador más activo es el que presenta valores más bajos, tanto de superficie específica total (área BET), como de área y volumen de mesoporos.

La Tabla 3.7 muestra los resultados obtenidos en cuanto a la composición química de los catalizadores. Como puede verse, el contenido en Pd de los tres catalizadores presenta algunas diferencias significativas, no coincidiendo en ningún caso nuestros análisis con el valor suministrado en la información de partid (0,5 %).

Tabla 3.7. Contenido en Pd, composición superficial y relación Pd_{XPS}/Pd_t de los catalizadores E1F, E2F y E3F.

CATALIZADOR	Pd_t (%)	COMPOSICIÓN SUPERFICIAL (XPS)			Pd_{XPS}/Pd_t
		C (%)	O (%)	Pd (%)	
E1F	0,5	83,3	11,1	5,6	11,2
E2F	0,5	82,6	11,1	6,3	12,6
E3F	0,5	81,3	11,2	7,5	15,0

Los tres catalizadores presentan una elevada relación Pd_{XPS}/Pd_t (Tabla 3.7), lo que parece indicar que el paladio se encuentra localizado, principalmente, en la superficie externa del sólido. La citada relación es especialmente alta para el catalizador E3F, alcanzando en este caso un valor de 15. Este hecho supone una menor deposición de las partículas de metal en el interior de los microporos, y por consiguiente, una distribución menos homogénea de la fase metálica en el catalizador. La causa no parece atribuible a diferencias en la distribución relativa de micro y mesoporos, ya que no son sustanciales, sino que pudiera estar más relacionada con el método de preparación, en el que el mayor tamaño de partícula se traduciría en una menor concentración de Pd en la superficie interna en la etapa de impregnación.

En los espectros de XPS de los tres catalizadores comerciales correspondientes al nivel 3d del Pd (Figura 3.6) se observan dos bandas con una diferencia de energía en torno a los 5,2 eV, que se corresponde con la observada para el doblete resultante del citado nivel (Moulder et al., 1995). Ambos picos presentan un valor de anchura a la mitad de la altura máxima (FWHM) superior a 3 eV, lo que indica la existencia de dos picos solapados correspondientes a dos especies de paladio con distinto grado de oxidación (Pd^0 y Pd^{n+}).

El doblete obtenido para valores de energía de ligadura menores se ha asignado a Pd^0 , ya que, de acuerdo con la bibliografía, el nivel $3d_{5/2}$ del Pd^0 aparece en torno a 335,2 eV y, por lo tanto, su doblete, correspondiente al nivel $3d_{3/2}$, lo hace alrededor de 340,5 eV (Moulder et al., 1995; L'Argentiere et al., 1991). En cuanto a la especie electrodeficiente (Pd^{n+}), da lugar a un doblete cuyos máximos de energía se han asignado a valores algo mayores que los de Pd^0 ($\sim 336,5$ y $\sim 341,8$ eV, para el nivel

$3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, respectivamente). La existencia de la especie de Pd electrodeficiente en catalizadores de Pd/C, ha sido descrita en trabajos anteriores (Gómez-Sainero, et al., 2002), en los que su formación se relaciona con la presencia de centros electroaceptores vecinos a la especie de Pd^0 . En este caso, el superíndice “n+” representa un número de oxidación formal comprendido entre 0 y 2, y no una valencia iónica definida.

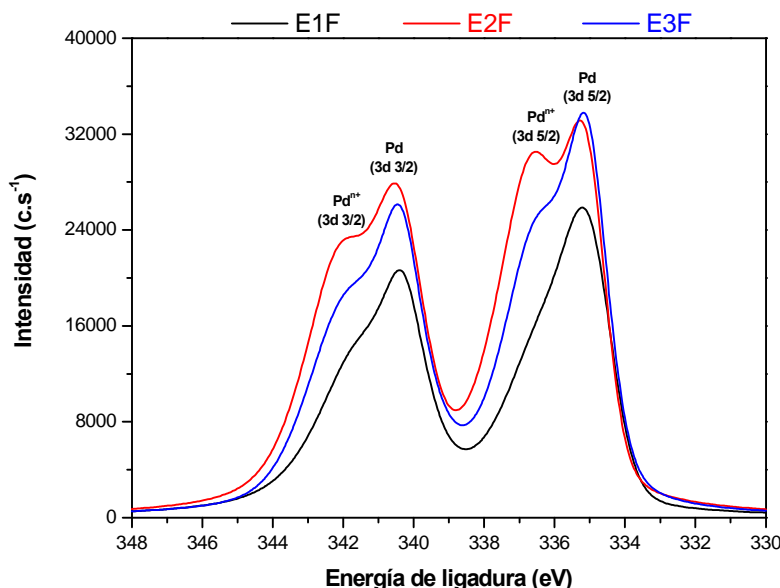


Figura 3.6. Región espectral correspondiente al Pd para los catalizadores E1F, E2F y E3F.

En la Figura 3.6, se observa que en los tres catalizadores existen proporciones importantes de las dos especies de Pd consideradas. No obstante, la señal correspondiente a la especie electrodeficiente es mayor y da lugar a un pico más definido en el espectro del catalizador E2F, mientras que el catalizador E1F es el que arroja una menor proporción de dicha especie. La proporción relativa de las dos especies de Pd puede ser uno de los factores que determinan las diferencias de actividad observadas, conclusión que ha sido planteada ya por algunos autores en la hidrodecloración de otros compuestos organoclorados con catalizadores de Pd sobre carbón activo (Gómez-Sainero, et al., 2002).

En base a los resultados anteriores se seleccionó el catalizador E2F para estudiar la influencia de las variables de operación en hidrodecloración de diclorometano. Previo a dicho estudio se analizó la estabilidad del catalizador en el tiempo de duración previsto para los ensayos a realizar, que se sitúa siempre por debajo de 5 horas. La

Figura 3.7 muestra los valores de conversión de diclorometano obtenidos en un experimento representativo en este sentido.

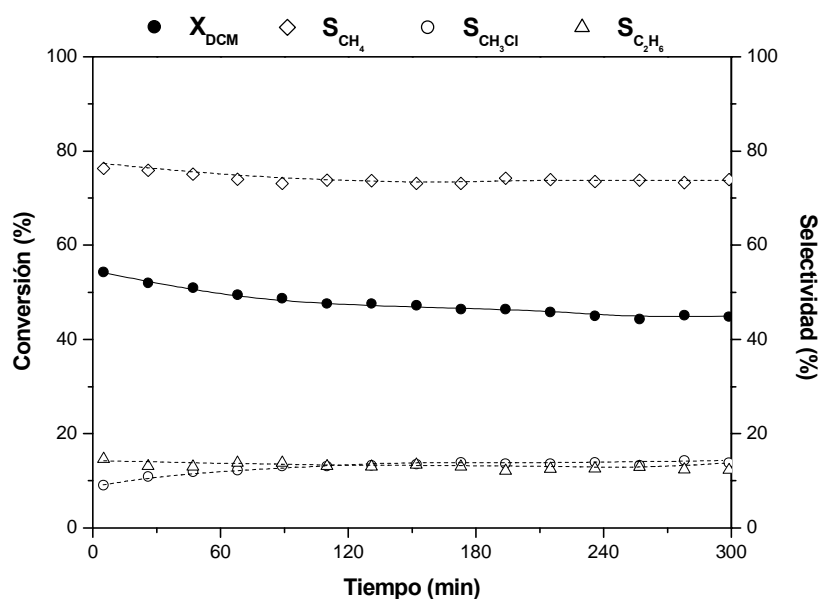


Figura 3.7. Ensayo de estabilidad del catalizador E2F en la hidrodechloración de DCM.
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

A pesar de que la conversión de diclorometano disminuye ligeramente con el tiempo de operación, ésta se puede considerar prácticamente constante en el periodo comprendido entre 90 y 300 minutos de reacción, como se puede apreciar en la Figura 3.7. La disminución de conversión observada durante los primeros 90 minutos de operación podría relacionarse con la contribución del proceso de adsorción a la eliminación del contaminante de la corriente tratada, durante la primera fase de la reacción.

En base a estos resultados, se eligió el intervalo comprendido entre 90 y 120 minutos de operación para comparar la actividad catalítica en distintas condiciones de operación.

3.2.2. Análisis de la influencia de las condiciones de operación

Se seleccionaron como variables a estudiar en el proceso, la temperatura y presión de trabajo, el tiempo espacial (τ), la relación molar H_2/DCM y la concentración de diclorometano alimentada al reactor. La Tabla 3.8 recoge el intervalo estudiado para cada una de las variables de operación investigadas.

Tabla 3.8. Variables de operación e intervalos investigados en la hidrodecloración de DCM con el catalizador E2F.

VARIABLE ANALIZADA	INTERVALO ESTUDIADO
Temperatura	150 - 350 °C
Presión	1 - 3 atm
Concentración de DCM en la alimentación	500 - 2000 ppmv
Relación molar H ₂ /DCM	15 - 500
Tiempo espacial	0,2 - 6,6 kg.h.mol ⁻¹

3.2.2.1. Temperatura de reacción

La temperatura de reacción constituye una de las variables clave en el proceso estudiado (Ordoñez et al., 2003). La optimización de dicha variable resulta esencial si se pretenden conseguir elevadas conversiones del contaminante, aunque debe alcanzarse un compromiso entre el grado de eliminación y el coste del proceso. Asimismo, es importante considerar las alteraciones que puede experimentar el catalizador cuando se le somete a condiciones de operación severas.

La Figura 3.8 muestra la conversión y selectividad a los productos de reacción, en el intervalo de temperatura estudiado (200 - 350 °C). Se observa un notable incremento de la conversión de diclorometano al aumentar la temperatura de operación, que se suaviza al superar los 300°C, lo que resulta predecible considerando el alto grado de eliminación de diclorometano alcanzado ya para dicha temperatura, en las condiciones del experimento.

En cuanto a la distribución de los productos de reacción, en todos los casos, el metano es el mayoritario, con independencia de la temperatura de reacción. De este compuesto se obtienen cantidades considerables, que representan en todos los casos más de un 65 % del total de compuestos orgánicos producidos. En mucha menor proporción se obtienen monoclorometano y etano, que no alcanzan en ningún caso más de un 20 % del total de productos de reacción.

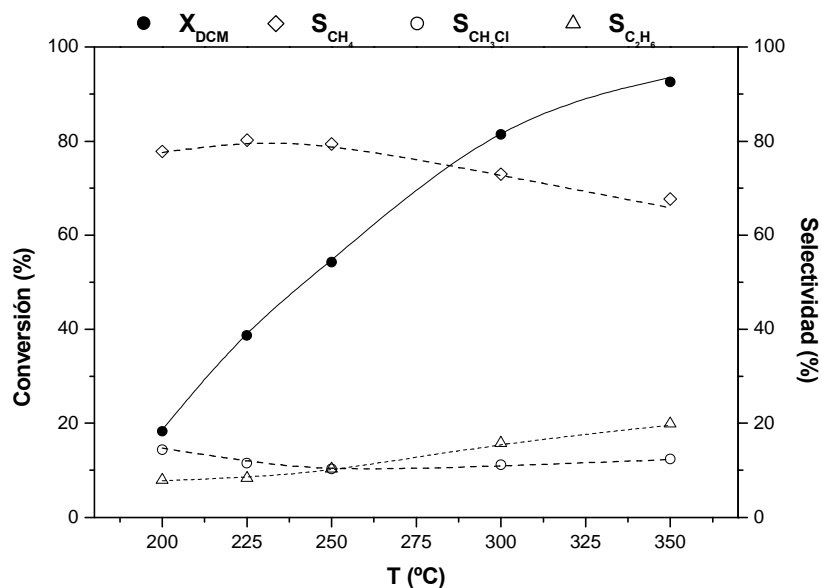


Figura 3.8. Efecto de la temperatura en la conversión de DCM y selectividad a productos ($P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

La selectividad hacia monoclorometano (MCM) prácticamente no varía con la temperatura a partir de unos 250 °C, lo que, unido al aumento de conversión de diclorometano, indica un incremento progresivo de la producción de CH_3Cl . Consecuentemente, la selectividad global a hidrocarburos no clorados también se mantiene prácticamente constante a partir de 250 °C, si bien es cierto que la correspondiente al metano disminuye al aumentar la temperatura, mientras en el caso del etano se aprecia la tendencia contraria.

Al analizar la concentración de los distintos compuestos presentes en la corriente de salida del reactor (Figura 3.9), se observa un aumento de la concentración de etano y monoclorometano con la temperatura en todo el intervalo considerado, mientras que la producción de metano alcanza un máximo a 300 °C, temperatura a partir de la cual disminuye. Al cuantificar los productos de reacción obtenidos y relacionarlos con la eliminación de diclorometano en la corriente de partida, se observa que en ningún caso se cumple el balance de carbono. El desfase es mayor conforme aumenta la temperatura de reacción, alcanzando valores superiores al 30 % cuando se trabaja a 350 °C. Este hecho puede deberse a un fenómeno de adsorción de diclorometano o de productos de reacción.

Para comprobar esta hipótesis se realizaron ensayos de adsorción de diclorometano sobre el catalizador E2F, a distintas temperaturas, en ausencia de H_2 . Los resultados se muestran en la Figura 3.10. Como puede apreciarse, la adsorción de diclorometano aumenta con la temperatura, lo que es indicativo de un proceso de quimisorción. A $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ la saturación del lecho requirió 30 minutos, mientras que para los ensayos realizados a mayor temperatura no se alcanzó de forma completa ni al cabo de 400 minutos de operación. Cabe destacar, que a pesar de no alcanzar la saturación del catalizador, en el ensayo a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ la concentración a la salida del lecho tras 400 minutos de operación llegó hasta el 85 % de la concentración alimentada, mientras que a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ dicho porcentaje no alcanzó el 40 %.

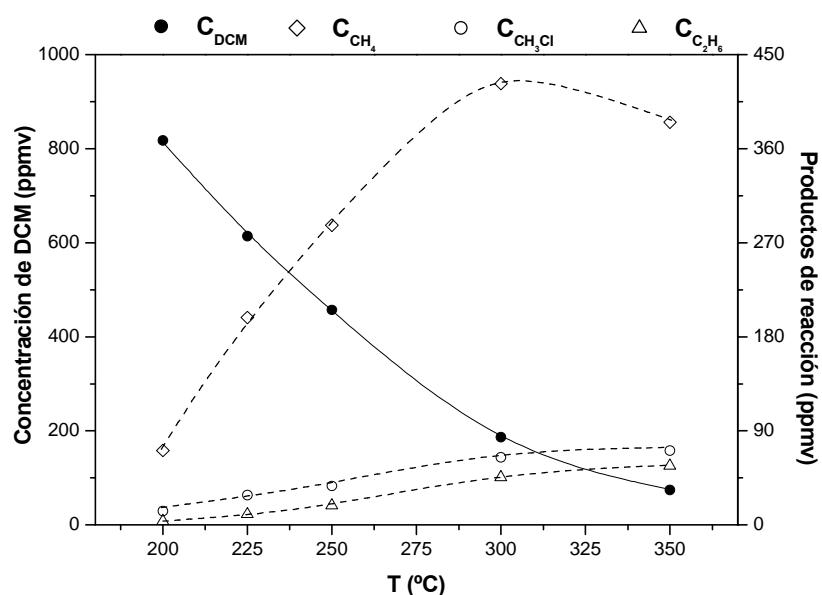


Figura 3.9. Influencia de la temperatura en la distribución de los productos de reacción ($P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $H_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

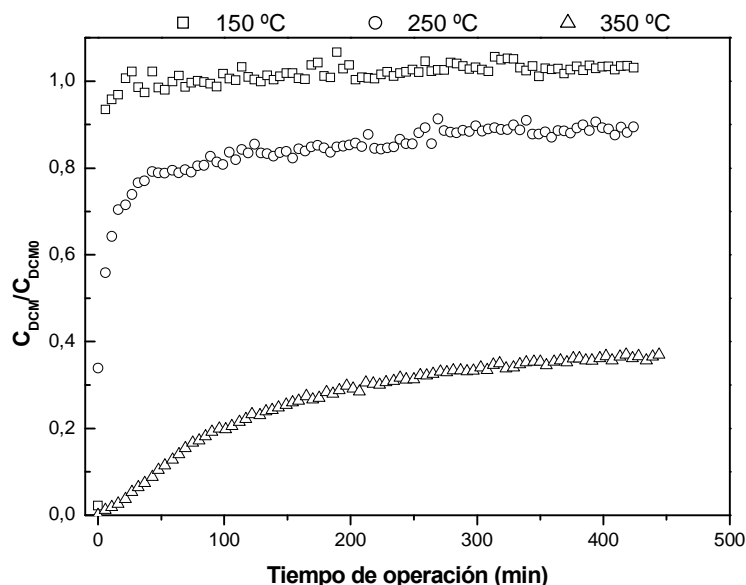


Figura 3.10. Efecto de la temperatura en la quimisorción de DCM sobre el catalizador E2F.
($P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 3.10, se puede concluir que, en las condiciones ensayadas, existe una contribución de la quimisorción a la eliminación de diclorometano de la corriente tratada, que es tanto más importante cuanto mayor es la temperatura.

Dada la importancia de la temperatura en el proceso estudiado, se realizaron experimentos para reunir una mayor información sobre su influencia en la conversión de DCM y la distribución de productos a distintos valores de tiempo espacial y de relación molar H_2/DCM .

Los resultados obtenidos para tiempos espaciales de $0,8 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ y $4,5 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ se muestran en las Figuras 3.11 y 3.12, respectivamente. De nuevo se observa en ambos casos, un aumento notable de la conversión con la temperatura de operación para todo el intervalo estudiado. Las conversiones alcanzadas aumentan con el tiempo espacial de forma significativa, alcanzándose valores muy próximos al 100 % para el tiempo espacial más alto, a partir de unos $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Resulta importante destacar que aunque la variación de la conversión con la temperatura mantiene una tendencia similar a todos los tiempos espaciales ensayados, al igual que ocurre con la selectividad a CH_3Cl , la distribución de productos de reacción no halogenados experimenta una sensible variación al modificar tiempo espacial.

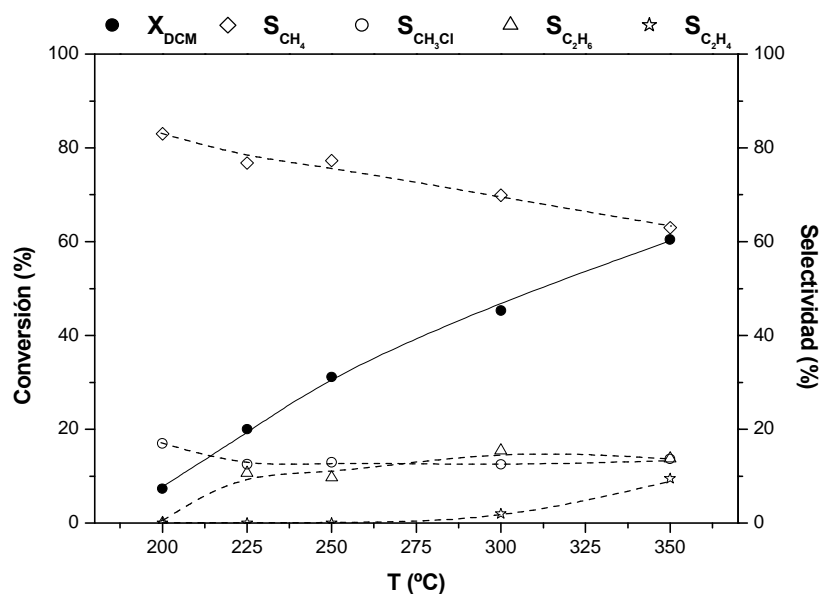


Figura 3.11. Efecto de la temperatura en la conversión de DCM y la selectividad a productos ($P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 0,8 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $H_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

Para el tiempo espacial más bajo ($0,8 \text{ kg.h.mol}^{-1}$), la selectividad a monoclorometano disminuye ligeramente hasta los 225°C , permaneciendo prácticamente constante a partir de esta temperatura, lo que indica, de nuevo, que la producción de este compuesto evoluciona de forma directa al grado de conversión de diclorometano. Al igual que lo observado a $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, la selectividad total a compuestos orgánicos no clorados se mantiene prácticamente constante con la temperatura, aunque cada uno de ellos muestra una tendencia diferente. Así, la selectividad a metano experimenta una continua caída con la temperatura, mientras que en el caso del etano aumenta hasta los 300°C , temperatura a partir de la cual se estabiliza. Esta estabilización puede relacionarse con la aparición de etileno entre los productos de reacción detectados, ya que parece razonable suponer que este compuesto constituye un intermedio de reacción que en presencia del catalizador de Pd/CA se hidrogena para dar lugar a etano. De este modo, cuando la reacción de hidrodecloración se lleva a cabo a un tiempo espacial bajo y una temperatura de reacción suficientemente alta para alcanzar elevadas conversiones de diclorometano, el número de centros activos disponibles es insuficiente para hidrogenar la totalidad del etileno formado durante la reacción, apareciendo este compuesto entre los productos de reacción. Sin embargo, cuando el tiempo espacial es alto, independientemente de la temperatura de reacción, parece existir un número de centros activos suficiente para que todo el etileno producido

resulte hidrogenado a etano, por lo que el primero no se detecta en la corriente de gas tratada.

Para un tiempo espacial de $4,5 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ (Figura 3.12), se alcanza prácticamente conversión total de DCM a 300°C , aunque hasta dicha temperatura su tendencia es similar a la observada para los otros tiempos espaciales estudiados. En este caso, la selectividad a los distintos productos de reacción apenas difiere de la obtenida a $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, no detectándose etileno a la salida, para ninguna de las temperaturas ensayadas. Este resultado refuerza la hipótesis anterior, según la cual se formaría etileno como intermedio de reacción, que se hidrogena posteriormente a etano, cuando la cantidad de centros activos disponibles es suficientemente alta.

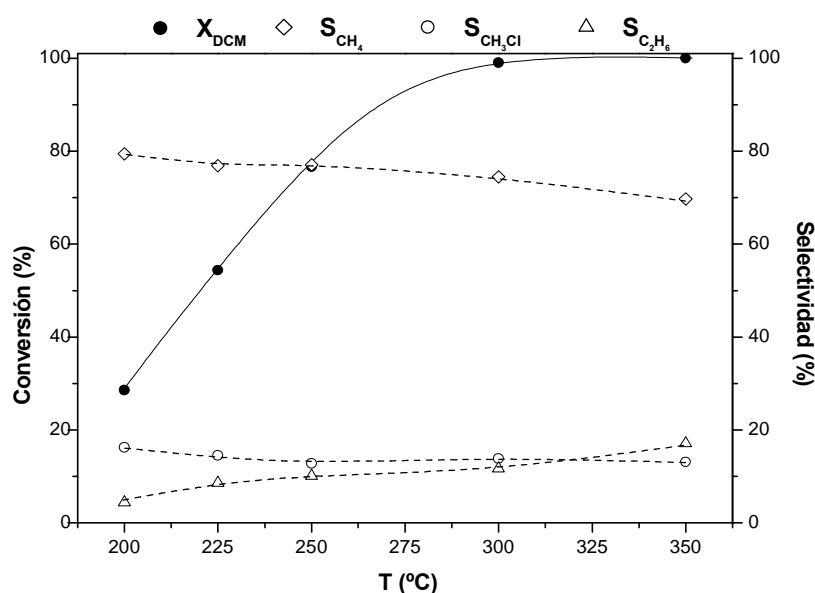


Figura 3.12. Efecto de la temperatura en la conversión de DCM y la selectividad a productos ($P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 4,5 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

Es interesante destacar que la selectividad a monoclorometano no supera el 20 % en ninguno de los ensayos realizados. Por otra parte, la selectividad global a hidrocarburos no clorados apenas varía con la temperatura, si bien es cierto que temperaturas de reacción elevadas favorecen la formación de productos de oligomerización en detrimento del metano.

De acuerdo con estos resultados, se puede proponer que la hidrodechloración de diclorometano transcurre a través de un conjunto de reacciones simultáneas. Por un

lado, tiene lugar una hidrodecloración parcial, para dar monoclorometano y, por otro, se produce la hidrodecloración completa vía reacciones múltiples, que dan lugar a compuestos no halogenados, a través de un intermedio de reacción común, tal y como han señalado otros autores (Malinowski et al., 1998). La oligomerización del intermedio de reacción para formar etileno, que se hidrogena a etano cuando se opera a un tiempo espacial suficientemente alto, parece encontrarse favorecida a elevadas temperaturas de operación.

Al aumentar la relación molar H_2/DCM hasta 400 (Figura 3.13), se observa una tendencia similar a la descrita hasta ahora en cuanto a conversión de diclorometano en función de la temperatura, aunque los valores de conversión alcanzados aumentan ligeramente con respecto a los obtenidos para una relación molar de 100.

La selectividad hacia los distintos productos varía ligeramente en función de la relación molar H_2/DCM empleada, especialmente en el caso de los no halogenados. Aunque los valores de selectividad a monoclorometano son mayores cuando se trabaja con una relación H_2/DCM de 400 (Figura 3.13), su tendencia con la temperatura resulta similar a la observada para una menor proporción de H_2 , disminuyendo ligeramente hasta los 250 °C y manteniéndose prácticamente constante a partir de dicha temperatura. La disminución de la selectividad a metano al aumentar la temperatura de reacción resulta menos acusada que la observada para una relación molar H_2/DCM de 100, manteniéndose en torno al 80 % en todo el intervalo estudiado. Este resultado parece relacionado con el menor aumento de selectividad observado para el etano. En todo el intervalo de temperatura estudiado, la selectividad a etano no supera, en ningún caso, el 8 % del total, valor sensiblemente menor que el obtenido para una relación molar H_2/DCM de 100, con la que se alcanzaron niveles en torno al 20 % a 350 °C.

Como se discutirá más adelante, el aumento de la selectividad a metano, en detrimento del etano, cuando el proceso se lleva a cabo con un mayor exceso de H_2 , resulta consistente con el mecanismo de reacción propuesto. De acuerdo a este mecanismo, el intermedio de reacción que da lugar a los compuestos no halogenados vería favorecida su hidrogenación completa cuanto mayor sea la disponibilidad de H_2 en el medio de reacción, justificándose de este modo el aumento de la selectividad a CH_4 .

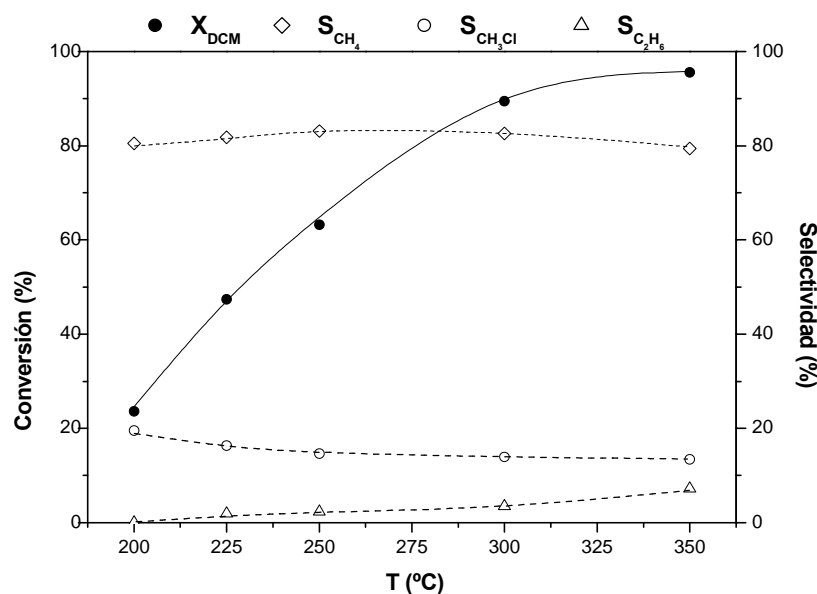


Figura 3.13. Efecto de la temperatura en la conversión de DCM y la selectividad a productos ($P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 400$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

Considerando los resultados obtenidos en esta fase del trabajo, los experimentos que siguen, en relación con el estudio de la influencia de las variables de operación se realizaron a una temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, puesto que en estas condiciones se consigue eliminar el diclorometano esencialmente vía hidrodechloración, siendo menos significativa la contribución de la adsorción del mismo sobre la superficie del catalizador. Además, a esta temperatura se alcanzan valores de selectividad a hidrocarburos no clorados superiores al 80 %, lo que resulta fundamental desde el punto de vista del objetivo medioambiental del proceso investigado.

3.2.2.2 Presión de trabajo

El estudio del efecto de esta variable sobre la hidrodechloración de diclorometano se realizó para el intervalo comprendido entre 1 y 3 atm. Como puede observarse en la Figura 3.14, el aumento de la presión no modifica de manera significativa la conversión de diclorometano. Un resultado similar fue obtenido por López et al. (2006), quienes no observaron variaciones importantes en la conversión de diclorometano trabajando a 0,5 y 2 MPa. Según estos autores el incremento de la presión conlleva el aumento de la presión parcial de las especies implicadas en la reacción, lo que favorece la cantidad de moléculas adsorbidas sobre el sólido. Este fenómeno puede resultar negativo si se

considera que los compuestos adsorbidos pueden bloquear los centros activos del catalizador impidiendo que tenga lugar la reacción de hidrodecloración. Sin embargo, se debe considerar también el aumento de la presión parcial de H_2 , que puede favorecer la reacción de hidrodecloración. Se trata, por tanto, de dos efectos contrapuestos que parecen compensarse mutuamente.

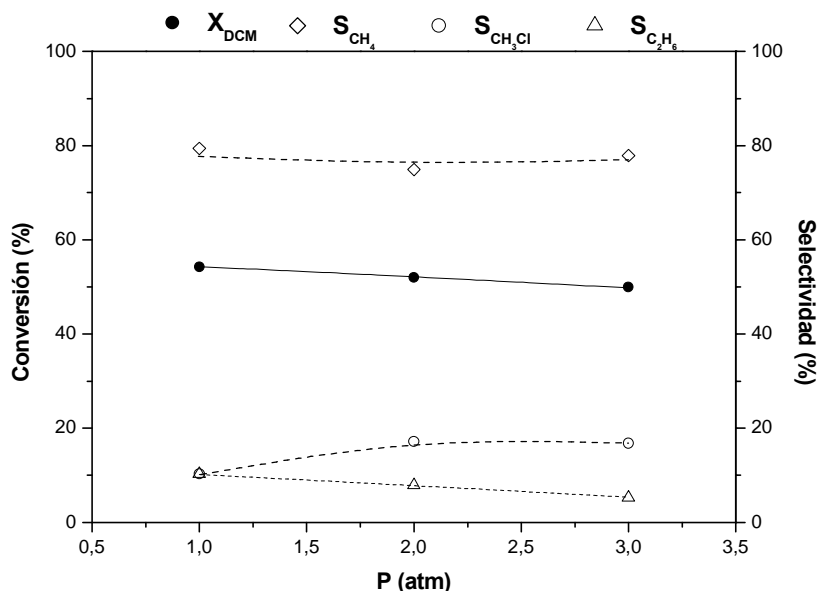


Figura 3.14. Influencia de la presión en la conversión de DCM y la selectividad a productos ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{DCM0} = 1000\text{ ppmv}$, $H_2/DCM = 400$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

La distribución de los productos de reacción se ve ligeramente modificada al aumentar la presión de trabajo. En la Figura 3.14 se observa un aumento de la producción de monoclorometano a costa de una menor producción de compuestos alifáticos no clorados, cuando aumenta la presión de 1 a 2 atm. El resultado consistente con la hipótesis propuesta en el apartado anterior, sobre la existencia de reacciones en paralelo en el proceso estudiado. Estas reacciones tienen lugar de manera simultánea, dando lugar, por un lado, a la formación de monoclorometano, y paralelamente a la formación de hidrocarburos no clorados. El incremento de la presión de trabajo de 2 a 3 atm no dio lugar a diferencias significativas en la distribución de los productos de reacción.

Puesto que el aumento de la presión supone un incremento del coste del proceso, sin que por ello se consigan mayores conversiones de diclorometano, ni selectividades más altas hacia hidrocarburos no clorados, la presión de trabajo se fijó en 1 atm para el resto del estudio.

3.2.2.3. Concentración inicial de diclorometano

La posibilidad de aplicación de la hidrodecloración catalítica a efluentes industriales contaminados con diclorometano depende, entre otras circunstancias, de la adaptabilidad de esta técnica a las variaciones de concentración en la corriente gaseosa a tratar. De acuerdo con esta consideración, se realizó el estudio del proceso para diferentes concentraciones iniciales de diclorometano (C_{DCM0}). Para facilitar la comparación de los resultados obtenidos, en la Figura 3.15 se representa la selectividad a los productos de reacción, diferenciando entre monoclorometano y los hidrocarburos no clorados.

Se observa un aumento de la conversión con la concentración entrante hasta unas 1000 ppmv de diclorometano, nivel a partir del cual la conversión alcanzada apenas varía, llegando incluso a disminuir ligeramente en el intervalo de 1000 a 2000 ppmv. Esta tendencia es similar a la observada cuando al aumentar la presión de reacción de 1 a 2 atm, lo cual resulta lógico ya que, aunque el aumento de presión no modifica la fracción molar de diclorometano en la corriente tratada, en ambos casos se duplica la presión parcial del compuesto clorado.

En el intervalo estudiado, la concentración de diclorometano no parece modificar la selectividad a monoclorometano y productos no halogenados. Estos resultados refuerzan la hipótesis de que el proceso de hidrodecloración tiene lugar a través de reacciones en paralelo sobre la superficie del catalizador que producirían compuestos no halogenados o monoclorometano de manera independiente.

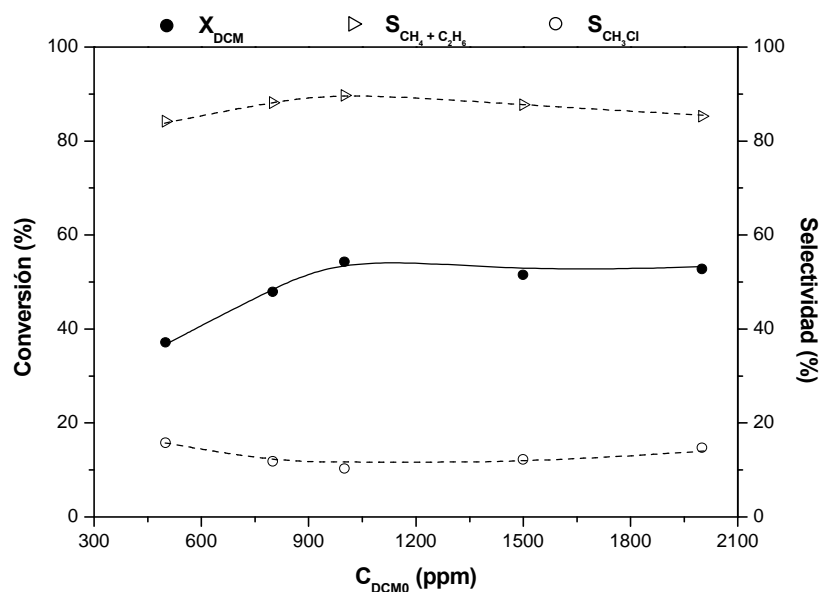


Figura 3.15. Influencia de la C_{DCM0} en la conversión y selectividad a productos.
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $H_2/DCM = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

Puesto que la conversión más alta se alcanzó a partir de una concentración de diclorometano de 1000 ppmv, se fijó dicho valor para los ensayos que siguen.

3.2.2.4 Relación molar H_2/DCM

La relación molar H_2 /contaminante clorado es una variable importante en la hidrodecloración catalítica, dado que influye en la conversión alcanzada y en la selectividad hacia los productos de reacción Lopez et al. (2006), así como en el coste del proceso.

El estudio de la influencia de la relación H_2/DCM se realizó para el intervalo de 15 a 490 y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.16. Un incremento de la citada relación entre 15 y 100 se traduce en una notable mejora de la conversión de contaminante. Para proporciones mayores de H_2 se observa también un incremento continuo de la conversión, aunque el efecto va siendo paulatinamente atemperado. Cabe considerar dos efectos opuestos. El aumento de la concentración de H_2 en la corriente gaseosa supone una mayor disponibilidad de reactivo, lo que favorece una mayor transformación de diclorometano durante la reacción de hidrodecloración, pero por otro lado, una alta proporción de H_2 en el medio favorece el proceso de reducción de la especie oxidada de Pd. La existencia de esta especie ha sido considerada clave en la

actividad de los catalizadores de Pd/CA para la hidrodechloración de otros clorometanos (Gómez-Sainero, et al., 2002).

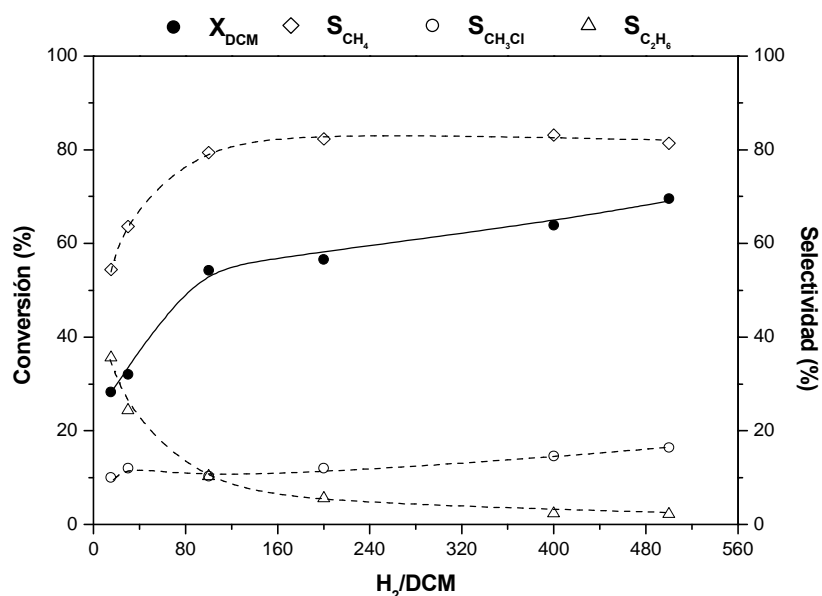


Figura 3.16. Influencia de la relación H₂/DCM en la conversión de DCM y selectividad a productos

(T = 250 °C, P = 1 atm, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

El aumento de la relación H₂/DCM da lugar a un ligero incremento en la selectividad hacia monoclorometano en todo el intervalo estudiado (Figura 3.16), observándose una relación prácticamente lineal. Por otro lado, el incremento de la relación H₂/DCM favorece la producción de metano a costa de una disminución del etano formado. Este hecho parece indicar que el aumento de la concentración de H₂ favorece la hidrogenación total del intermedio de reacción implicado en la formación de compuestos no clorados, impidiendo su evolución a etileno o etano.

De acuerdo con los resultados obtenidos, y considerando que uno de los principales objetivos de este trabajo es alcanzar el máximo grado de conversión de diclorometano junto con una elevada selectividad a productos no clorados, se seleccionó la relación molar H₂/DCM de 100 para el resto de los ensayos.

3.2.2.5 Tiempo espacial

El estudio correspondiente a esta importante variable operativa se ha realizado para el intervalo de 0,2 a 6,6 kg.h.mol⁻¹DCM.

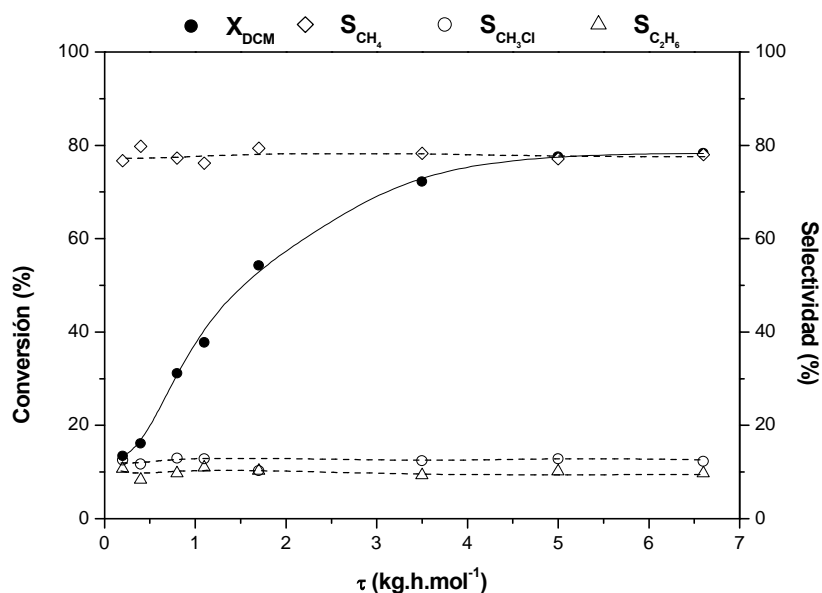


Figura 3.17. Influencia del tiempo espacial en la conversión de DCM y selectividad a productos ($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

Como se puede observar en la Figura 3.17, la conversión de DCM aumenta sensiblemente hasta valores de τ en torno a 3 kg.h.mol⁻¹, nivel a partir del cual dicha conversión tiende a estabilizarse, sin superar un valor de 80 %. El comportamiento observado sugiere una cinética compleja. A mayor temperatura (350 °C), la conversión de diclorometano muestra la misma tendencia, aunque se alcanzan valores más altos, que llegan prácticamente al 100 % para τ por encima de unos 3 kg.h.mol⁻¹ (Figura 3.18).

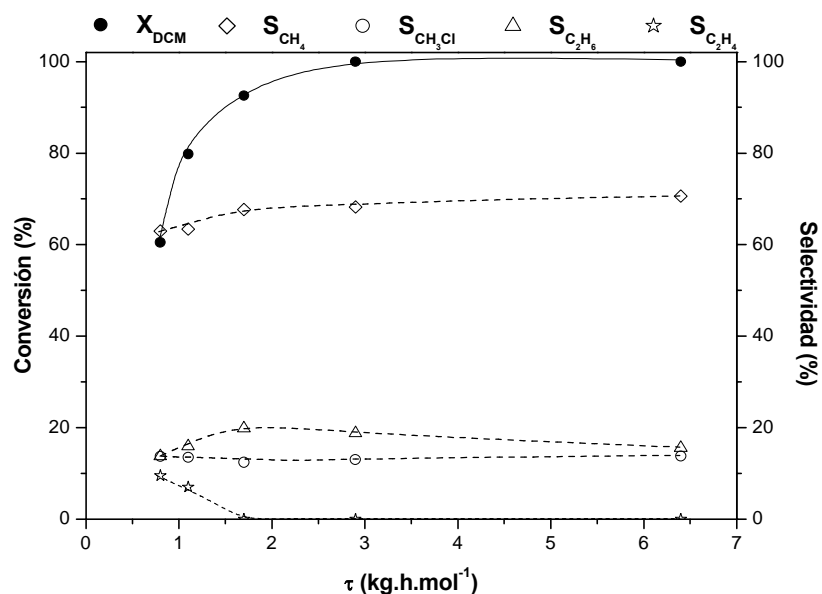


Figura 3.18. Influencia del tiempo espacial en la conversión de DCM y selectividad a productos ($T = 350^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

La selectividad total a hidrocarburos no halogenados, así como la correspondiente a monoclorometano, permanece constante para todo el intervalo de τ considerado (Figura 3.18). No obstante, se observa una variación en la selectividad a los distintos productos no clorados, aumentando ligeramente la correspondiente a metano conforme aumenta el tiempo espacial, a costa de una menor producción de compuestos con dos átomos de carbono. Por otro lado, la selectividad a etileno disminuye con el aumento del τ , no detectándose nada de dicho compuestos para tiempos espaciales de $1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ o superiores. Esta disminución de la selectividad a etileno parece paralela al aumento de la de etano, lo cual soporta la hipótesis de que el primero se hidrogena a etano cuando la relación de catalizador a reaccionante es suficientemente alta.

3.2.3. Condiciones de operación seleccionadas

En base a los resultados de esta fase del trabajo, se seleccionaron las condiciones de operación recogidas en la Tabla 3.9 como las más representativas para llevar a cabo el estudio comparativo de los distintos catalizadores ensayados.

Tabla 3.9. Condiciones de operación seleccionadas para la comparación de catalizadores.

VARIABLE	CONDICIONES SELECCIONADAS
Temperatura	250 °C
Presión	1 atm
Tiempo espacial	1,7 kg.h.mol ⁻¹
Relación molar H ₂ /DCM	100
Concentración de DCM	1000 ppmv

Como se discutirá en la sección correspondiente al estudio cinético del proceso, en las condiciones de operación seleccionadas la etapa controlante es la reacción química, no existiendo limitaciones debidas a las etapas físicas (difusión interna o externa) del proceso.

4. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS EN EL LABORATORIO

4. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS EN EL LABORATORIO

Las propiedades catalíticas de un sólido se encuentran íntimamente relacionadas con sus características físico-químicas, las cuales vienen, a su vez, determinadas por su composición y por el método de preparación. Este Capítulo se centra en el estudio de la influencia que ejercen algunas de las variables de preparación en las propiedades físico-químicas y en la actividad de los catalizadores de Pd/CA desarrollados en el laboratorio. La Tabla 4.1 resume las variables consideradas, así como los catalizadores cuya actividad ha sido comparada en cada caso. El procedimiento de preparación de los catalizadores se describe de manera detallada en el Capítulo correspondiente a Materiales y Métodos.

Tabla 4.1. Variables de preparación estudiadas y nomenclatura utilizada.

Condición estudiada	Catalizador	Descripción
Método de impregnación	CECLI-1,2 CECLA-1,2	Impregnación a mojado incipiente Impregnación en exceso de disolución
Sal precursora de Pd	CECLI-1,2 CENI-1,2	PdCl_2 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Contenido en fase activa	CECLI-0,2 CECLI-0,5 CECLI-0,7 CECLI-1,0 CECLI-1,2	0,2 % Pd/CA 0,5 % Pd/CA 0,7 % Pd/CA 1,0 % Pd/CA 1,2 % Pd/CA
Carbón empleado como soporte	CECLI-0,5 CCCLI-0,5	Carbón activo Erkimia Carbón activo Chemviron

Los ensayos de actividad recogidos en esta sección se llevaron a cabo fijando las condiciones de operación de acuerdo con la selección realizada en el Capítulo 3.2.3. Con el fin de conseguir una mayor fiabilidad en la comparación y una mejor reproducibilidad de los resultados, todos los ensayos fueron precedidos de una etapa de reducción del catalizador seguida de adsorción de diclorometano, tal como se describe en el Capítulo 2 de esta Memoria.

4.1. EVALUACIÓN DEL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

La deposición de la fase activa (Pd) sobre la superficie del soporte (carbón activo) se realizó por dos procedimientos: impregnación a mojado incipiente (CECLI-1,2) y en exceso de disolución (CECLA-1,2) de la sal de Pd empleada, que, en ambos casos fue PdCl_2 . La cantidad de Pd se ajustó para conseguir un contenido en torno al 1,2 % en el catalizador. Como soporte se utilizó carbón activo suministrado por la empresa Erkimia S.L. (CE), tamizado previamente entre 0,25 y 0,5 mm de tamaño de partícula. Una vez preparados los catalizadores, se determinó su actividad en la reacción y se analizaron sus características más importantes relacionadas con la misma.

La Figura 4.1 muestra la conversión de diclorometano alcanzada con los dos catalizadores preparados en las condiciones previamente seleccionadas. Junto a la conversión de DCM se representa la distribución de productos de reacción obtenida en cada uno de los ensayos.

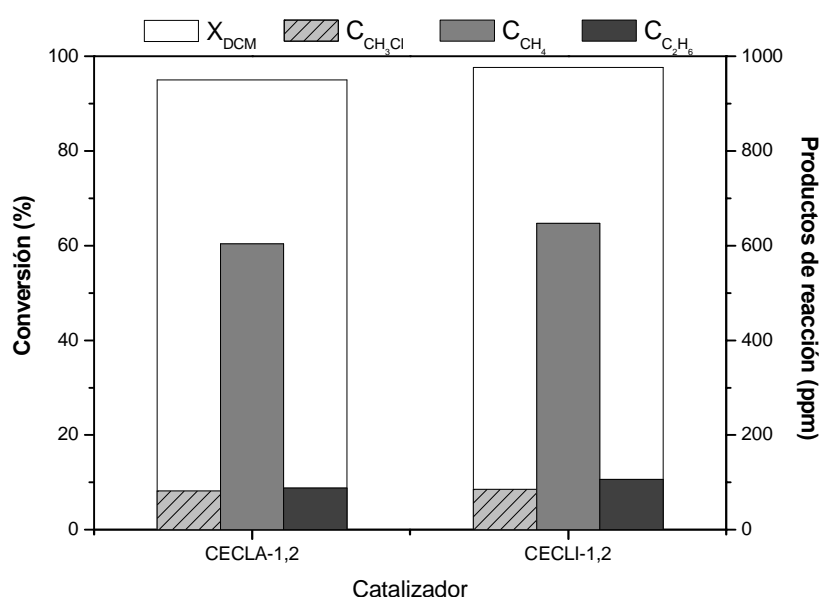


Figura 4.1. Influencia del método de impregnación en la actividad de los catalizadores Pd/CA
(Contenido nominal de Pd: 1,2 %)
($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

Como se puede observar en la Figura 4.1, los catalizadores CECLI-1,2 y CECLA-1,2 resultaron muy eficaces en la hidrodecloración, alcanzándose, con ambos, conversiones de diclorometano próximas al 100 %, y una alta selectividad a productos no clorados. Aunque el elevado grado de conversión dificulta la comparación de la actividad, la distribución de los productos de reacción parece confirmar un comportamiento similar de ambos catalizadores durante la hidrodecloración de DCM. Estos resultados corroboran los obtenidos por otros autores (Gómez-Sainero, 1997), que observaron como catalizadores de Pd/CA preparados por los dos métodos mostraron una actividad similar durante la HDC de CCl_4 en fase líquida.

De los compuestos orgánicos formados en la reacción (metano, etano y monoclорometano) el metano es, con mucho, el mayoritario. Su concentración en la corriente tratada supone una selectividad en torno al 70 %. Las concentraciones de etano y monoclорometano, se sitúan alrededor de 100 ppmv en los dos casos.

Dado que los dos métodos de impregnación estudiados conducen a resultados similares en cuanto a la actividad de los catalizadores, se analizaron algunas propiedades físico-químicas de los mismos, una vez reducidos, con el fin de profundizar en el conocimiento de su comportamiento en el proceso de hidrodecloración.

El contenido en Pd, determinado mediante ICP-MS, resultó muy similar para ambos catalizadores, con valores de 1,24 y 1,16 % de Pd para CECLI-1,2 y CECLA-1,2, respectivamente. Este resultado permite concluir que los dos métodos de impregnación utilizados presentan una elevada eficacia en lo que se refiere a la incorporación del metal sobre el soporte. Por tanto, la elevada superficie específica del carbón activo parece favorecer la retención de la especie metálica.

Las propiedades texturales de los dos catalizadores también resultaron similares, no observándose modificaciones importantes respecto a la estructura porosa original del carbón activo utilizado como soporte (Tabla 4.2). En la Figura 4.2 se representan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K correspondientes a CECLI-1,2 y CECLA-1,2. Ambas isothermas se aproximan al Tipo I de la clasificación BDDT, correspondiente a materiales esencialmente microporosos, pero la pendiente de la región cuasi-horizontal revela una contribución significativa de mesoporos.

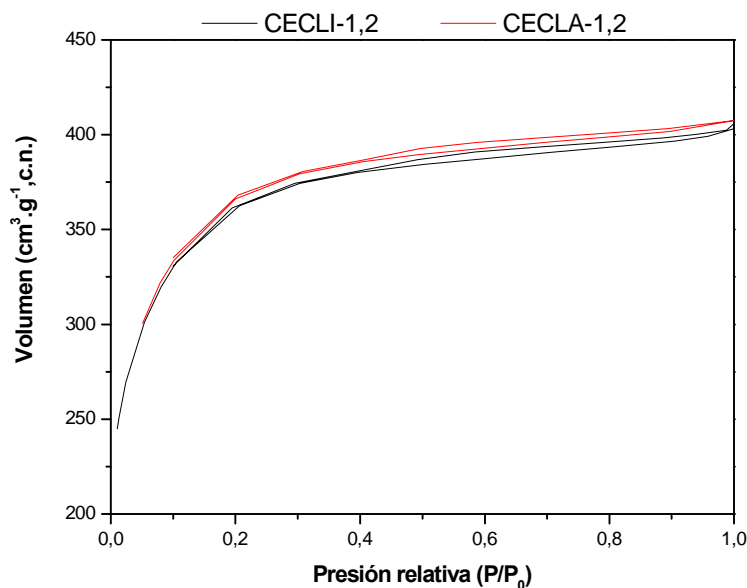


Figura 4.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los catalizadores CCLI-1,2 y CCLA-1,2.

La superficie BET, la distribución de volumen de poros y el área externa, obtenidas a partir de los datos de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y por porosimetría de Hg, se resumen en la Tabla 4.2. Como puede verse, existe una gran similitud en cuanto a la estructura porosa de los dos catalizadores.

Tabla 4.2. Resumen de la estructura porosa del carbón activo CE y de los catalizadores CECLI-1,2 y CECLA-1,2

CATALIZADOR	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	At ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{microporo}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}, c.n.$) $\varnothing < 2 \text{ nm}$	$V_{mesoporo}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}, c.n.$) $2 < \varnothing < 50 \text{ nm}$	$V_{macroporo}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}, c.n.$) $\varnothing > 50 \text{ nm}$
CE	1295	45	0,580	0,049	0,314
CECLI-1,2	1250	30	0,578	0,035	0,240
CECLA-1,2	1278	46	0,573	0,048	0,285

El análisis por XPS de los catalizadores permitió determinar la concentración relativa de carbono, oxígeno, cloro y paladio presente en la superficie de los catalizadores. Por otro lado, a partir de la deconvolución de la región espectral del O 1s se identificaron los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie y su distribución relativa. Asimismo, la deconvolución de la región correspondiente al nivel 3d del Pd permitió determinar las especies de metal y cuantificar el porcentaje de Pd correspondiente a cada una de ellas. La deconvolución de los picos de C 1s, O 1s y Pd

3d se realizó utilizando el programa Peak Fit versión 4.1, comercializado por Systat Software Inc., empleando curvas descritas por funciones tipo Gaussianas*Lorentzianas. La asignación de las bandas a los grupos funcionales con contenido en carbono y oxígeno, así como a las distintas especies de Pd, se llevó a cabo de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía referentes a las energías de ligadura de las diferentes especies (Biniak et al., 1997; Moreno-Castilla et al., 2000; Moulder et al., 1995).

En la deconvolución de la zona espectral del O 1s la asignación de bandas a los distintos grupos funcionales con contenido en oxígeno resulta compleja, ya que la energía de ligadura depende tanto del tipo de enlace del átomo de oxígeno presente en la especie, como de la posición de este enlace dentro de la estructura molecular. En este estudio se consideraron cuatro bandas correspondientes a: grupos carbonilos y quinonas (531,1 - 531,5 eV), lactonas, anhídridos, fenoles y éteres (532,5 - 532,9 eV), grupos carboxílicos (533,3 - 533,7 eV) y una banda característica del agua (~ 536 eV).

En el caso del Pd 3d, cada una de las especies de Pd presentes en el sólido da lugar a un doblete, de modo que la deconvolución del pico se realizó en cuatro bandas: dos correspondientes a los niveles $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Pd^0 (~ 336 y ~ 341,2 eV) y otras dos correspondientes a los niveles $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Pd^{n+} (~ 337,5 y ~ 342,8 eV). Los máximos de energía asignados a las bandas correspondientes a las distintas especies de Pd se encuentran desplazados a valores algo superiores a los descritos en la bibliografía (Moulder et al., 1995), lo que parece estar relacionado con las interacciones del metal con el carbón activo utilizado como soporte (Gómez-Sainero, et al., 2002).

Los picos correspondientes al O 1s (Figuras 4.5 y 4.6), muestran también formas similares para ambos catalizadores, aunque en este caso se aprecian ligeras diferencias que indican pequeñas variaciones en la distribución relativa de los grupos funcionales oxigenados. Cabe destacar la elevada proporción de lactonas, anhídridos, fenoles y éteres presentes en la superficie del catalizador CECLI-1,2, en la que suponen casi un 40 % del total de grupos con contenido en oxígeno. Estas diferencias en la abundancia relativa de los grupos superficiales oxigenados no parecen influir de manera importante en la actividad mostrada por los catalizadores durante la hidrodecloración de diclorometano.

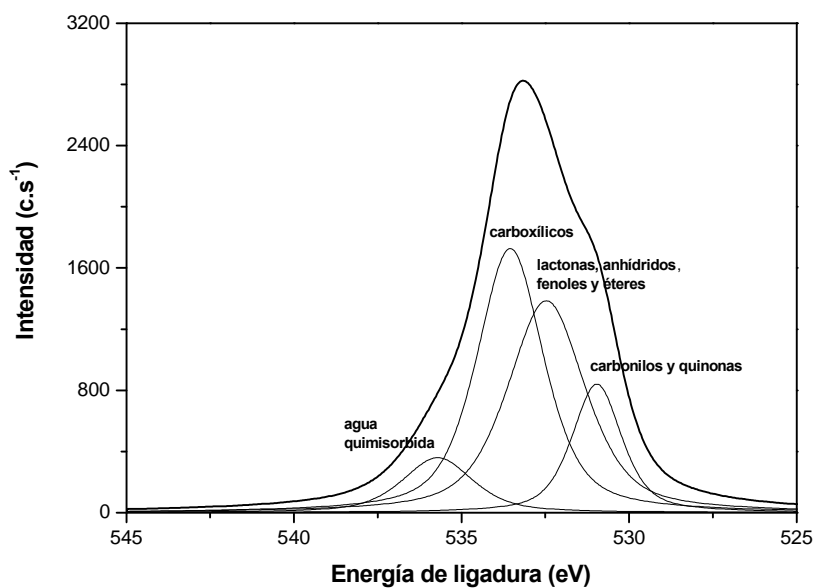


Figura 4.5. Deconvolución de la región espectral correspondiente al O 1s de CECLI-1,2.

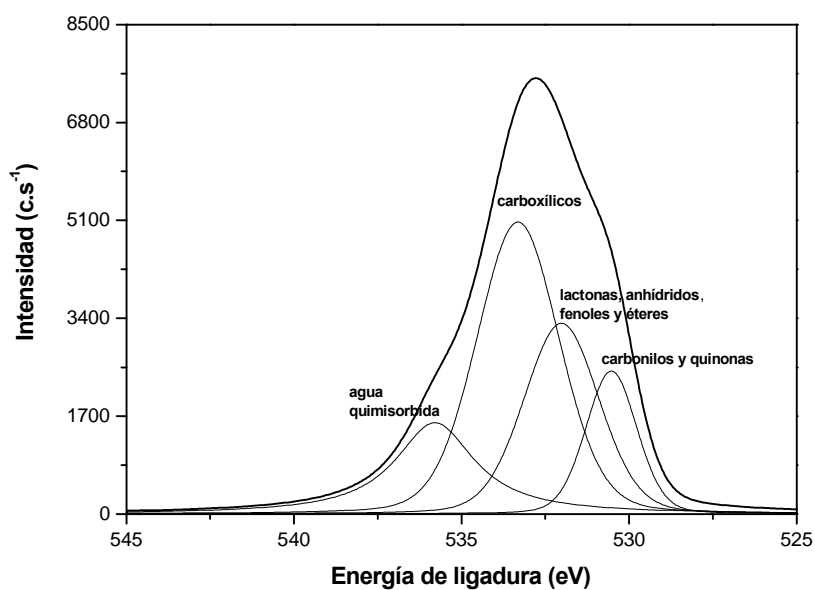


Figura 4.6. Deconvolución de la región espectral correspondiente al O 1s de CECLA-1,2.

Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran la región de los espectros de XPS correspondiente al Pd para los dos catalizadores.

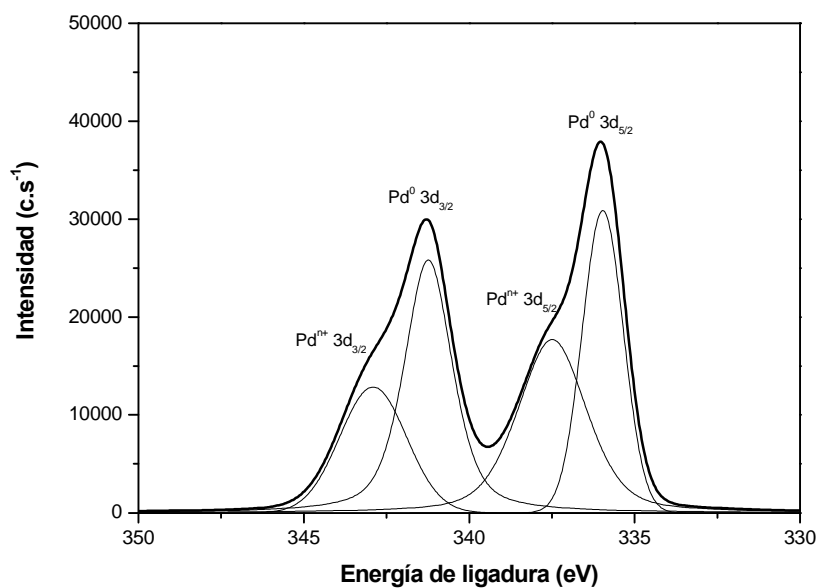


Figura 4.7. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador CECLI-1,2.

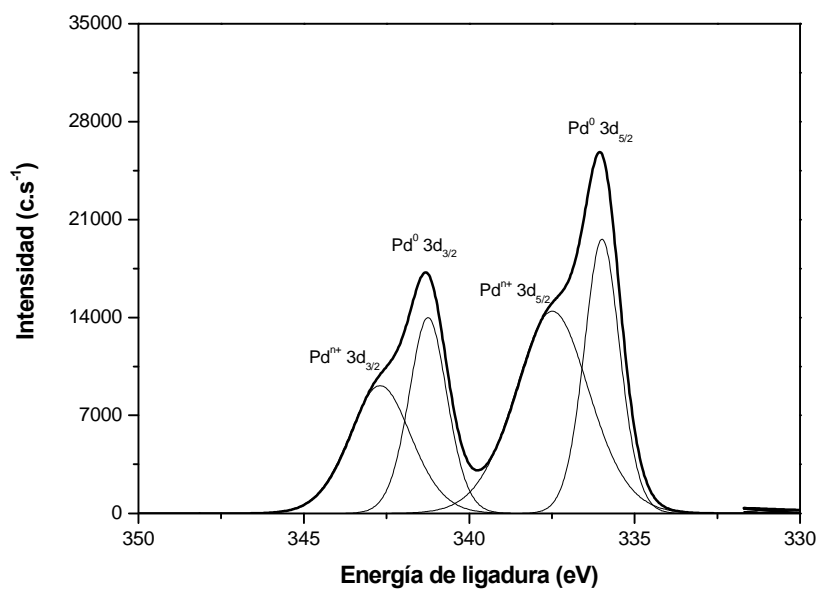


Figura 4.8. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador CECLA-1,2.

Se observa un contenido importante de especie electrodeficiente de Pd en ambos catalizadores. La supervivencia del Pd^{n+} tras la etapa de reducción se asocia, como ya se comentó en el Capítulo 3, a la presencia de centros electroaceptores próximos a la especie reducida del metal cuando el soporte empleado es carbón activo.

Los dos catalizadores presentan proporciones muy similares de las dos especies de Pd consideradas tras la etapa de reducción, como puede verse en la Tala 4.3, lo que concuerda con la similar actividad mostrada por ambos en la reacción.

Tabla 4.3. Distribución de las especies de Pd en los catalizadores CECLI-1,2 y CECLA-1,2.

CATALIZADOR	ESPECIES DE Pd			
	Pd^0		Pd^{n+}	
	E. de ligadura (eV)	(%)	E. de ligadura (eV)	(%)
CECLI-1,2	336,0 y 341,2	55,0	337,5 y 342,9	45,0
CECLA-1,2	335,9 y 341,2	51,9	337,5 y 342,8	48,1

En los experimentos que siguen a continuación para completar el análisis de las condiciones de preparación de los catalizadores, se empleará siempre el método de impregnación a mojado incipiente.

4.2. PRECURSOR DE Pd

Las sales elegidas como precursores de Pd fueron cloruro de paladio y nitrato de paladio, que dan lugar a los catalizadores CECLI-1,2 y CENI-1,2. El procedimiento de preparación fue por impregnación a mojado incipiente del carbón activo suministrado por la empresa Erkimia. Previamente a la impregnación, el carbón utilizado como soporte se tamizó entre 0,25 y 0,5 mm. La cantidad de Pd empleada se ajustó para conseguir un contenido final del mismo en el catalizador de 1,2 %.

Al analizar la actividad inicial de ambos catalizadores en la reacción de hidrodecloración, se obtuvo una clara diferencia, tanto en la conversión de diclorometano alcanzada, como en la selectividad a los distintos productos de reacción, como puede verse en la Figura 4.9:

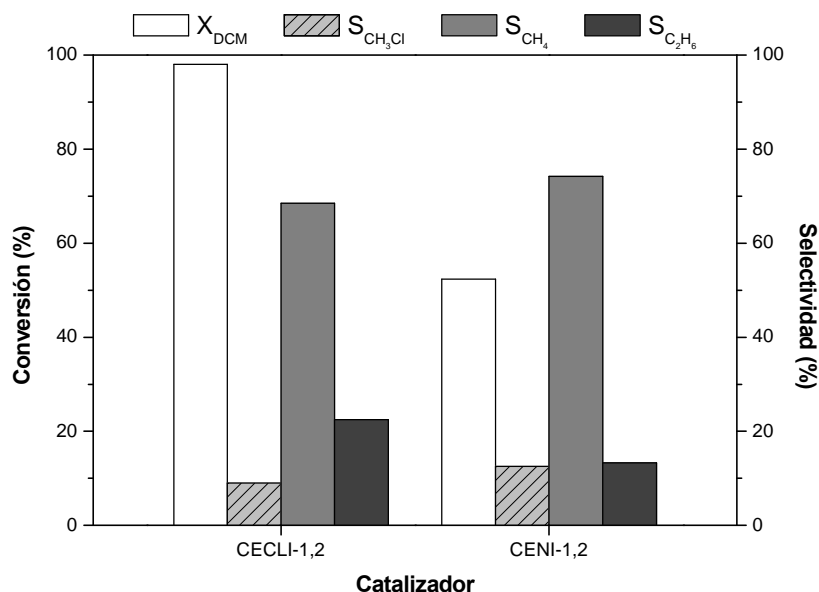


Figura 4.9. Efecto del precursor de Pd en la actividad de los catalizadores de Pd/CA.
($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

Con el catalizador preparado empleando cloruro de paladio (CECLI-1,2) se alcanzó una conversión de diclorometano cercana al 100 %, casi el doble de la obtenida con el catalizador CENI-1,2, preparado con nitrato de paladio.

Por otro lado, resulta interesante destacar la menor selectividad del catalizador CECLI-1,2 hacia monoclorometano (único producto organoclorado detectado en la reacción) y metano, a costa de un aumento de la selectividad a etano.

El análisis del contenido en Pd por ICP-MS, revela para los dos catalizadores valores próximos al 1,2 % (1,24 y 1,09 %, respectivamente). Las diferencias de actividad observadas entre los dos catalizadores en la reacción de hidrodechloración no pueden justificarse únicamente por el contenido en Pd, sino que el empleo de precursores diferentes parece afectar a otras características de los catalizadores relacionadas con su actividad.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K y los datos de porosimetría de mercurio muestran que tampoco existen diferencias importantes en la estructura porosa de los dos catalizadores, obteniéndose valores de área BET, área externa y distribución del volumen de poros muy similares para ambos (Tabla 4.4). Estos resultados indican que la sal precursora de Pd incorporada no modifica, de manera

significativa, las propiedades texturales del catalizador; al menos en las condiciones del presente trabajo, donde las sales de cloruro o nitrato de Pd incorporadas al soporte, no suponen, en ningún caso, más del 3 % en masa del mismo.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de los catalizadores CECLI-1,2 y CENI-1,2.

CATALIZADOR	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$A_t (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{microporo}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.})$ $\varnothing < 2 \text{ nm}$	$V_{\text{mesoporo}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.})$ $2 < \varnothing < 50 \text{ nm}$	$V_{\text{macroporo}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.})$ $\varnothing > 50 \text{ nm}$
CECLI-1,2	1250	30	0,578	0,035	0,240
CENI-1,2	1196	36	0,540	0,039	0,238

Los resultados del análisis por XPS, en la región espectral del C 1s, no muestran diferencias significativas en la distribución relativa de los grupos funcionales superficiales que contienen carbono para los catalizadores CECLI-1,2 y CENI-1,2, resultado, por otra parte, esperable. En cuanto al pico correspondiente al O 1s, se observa una variación apreciable en la región comprendida entre las energías de ligadura de 525 a 534 eV (Figura 4.10). Las diferencias observadas podrían estar relacionadas con la incorporación de grupos NO_3^- en el catalizador CENI-1,2, ya que para el oxígeno presente en esta especie se han reportado valores de energía de ligadura en torno a los 531-532 (Moulder et al., 1995), intervalo en el que se detectan las principales diferencias entre los espectros analizados.

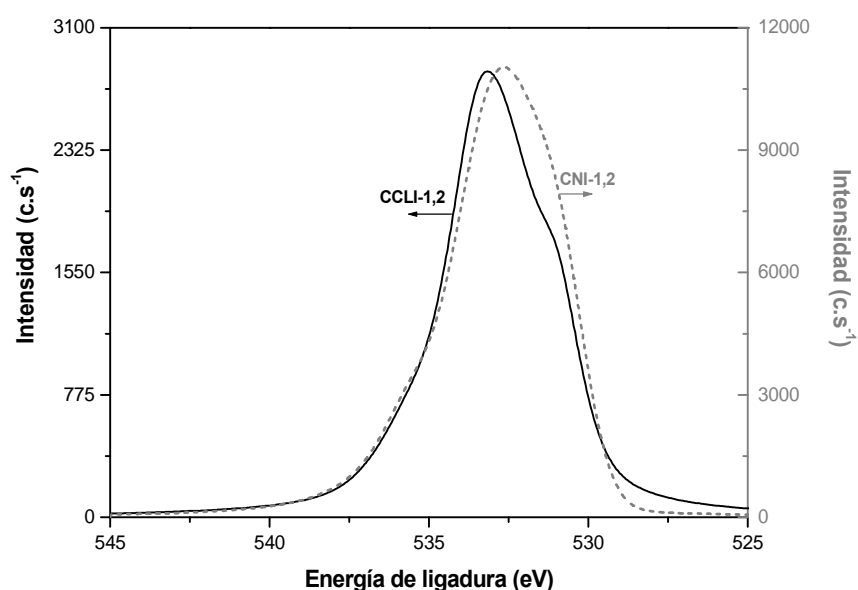


Figura 4.10. Región espectral del O 1s en los catalizadores CECLI-1,2 y CENI-1,2.

Los XPS correspondientes al nivel 3d del Pd, muestran ligeras diferencias, observándose un hombro algo más pronunciado en las energías de ligadura asignadas a la especie Pd^{n+} en el espectro correspondiente al catalizador CECLI-1,2

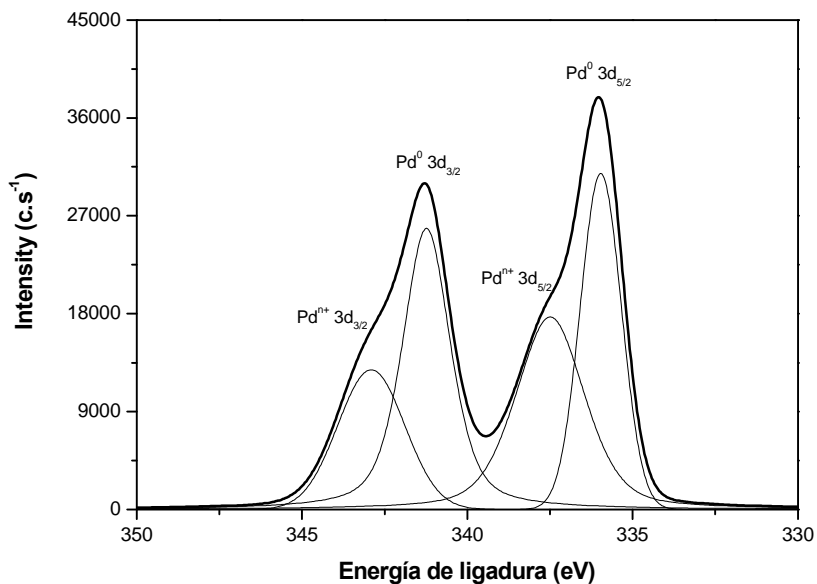


Figura 4.11. Región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador CECLI-1,2.

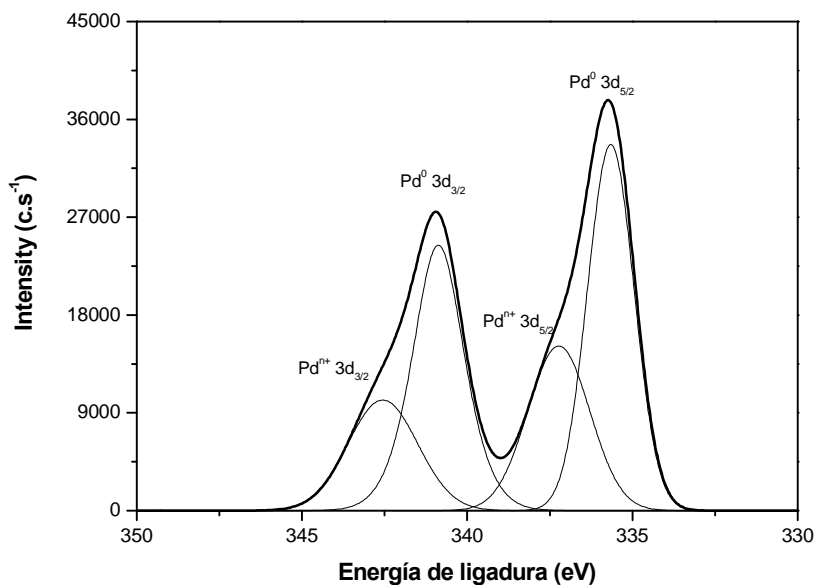


Figura 4.12. Región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador CENI-1,2.

La proporción relativa de cada una de las especies de Pd presentes en la superficie de los dos catalizadores, así como las energías de ligadura asignadas a cada uno de los dobletes de las dos especies de metal consideradas, se recogen en la Tabla

4.5. En ambos catalizadores se observa una importante contribución de la banda correspondiente al Pd^0 , aunque la especie electrodeficiente aparece en una proporción considerable. Este resultado puede justificarse de acuerdo a la hipótesis propuesta en el Capítulo 4.1, según la cual la presencia de Pd^{n+} tras la etapa de reducción se encuentra relacionada con la existencia de centros electroaceptores próximos al metal en la superficie del carbón activo.

Tabla 4.5. Distribución de las especies de Pd en los catalizadores CECLI-1,2 y CENI-1,2.

CATALIZADOR	ESPECIES DE Pd			
	Pd^0		Pd^{n+}	
	E. de ligadura (eV)	(%)	E. de ligadura (eV)	(%)
CECLI-1,2	336,0 y 341,2	55,0	337,5 y 342,8	45,0
CENI-1,2	335,6 y 340,9	63,5	337,2 y 342,5	36,5

Los máximos de energía de los dobletes de cada una de las especies de paladio, Pd^0 y Pd^{n+} , resultan ligeramente diferentes para los dos catalizadores preparados, lo que permite suponer que el entorno electrónico del metal difiere sensiblemente en función del precursor empleado. Las proporciones relativas de las dos especies de paladio obtenidas por deconvolución de las bandas espectrales corroboran lo comentado anteriormente, de manera que el catalizador preparado utilizando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como precursor presenta una proporción de Pd^{n+} sensiblemente menor que el catalizador preparado a partir de PdCl_2 . Estas diferencias pueden explicar las observadas en la actividad de ambos catalizadores.

Algunos autores han propuesto la existencia de un centro activo dual en los catalizadores Pd/CA, formado por ambas especies de Pd: Pd^0 - Pd^{n+} (Gómez-Sainero et al., 2002). Así, en el proceso de hidrodechloración, el Pd^0 parece estar implicado en la adsorción disociativa de la molécula de H_2 , mientras que el Pd^{n+} parece relacionado con la adsorción de las especies cloradas involucradas en la reacción. Asimismo, una mayor proporción de Pd electrodeficiente puede asociarse, también, a un aumento de la cantidad de especies intermedias adsorbidas sobre el catalizador, lo cual favorecería la reacción de formación de etano y posiblemente, de otros compuestos poliméricos (coque).

Por otro lado, ensayos de quimisorción de CO sobre los catalizadores CECLI-1,2 y CENI-1,2 permitieron determinar el grado de dispersión del paladio en los catalizadores estudiados, así como, el diámetro medio de las partículas de metal. Para la estimación del diámetro de las partículas de Pd se asumió una geometría esférica y una estequiometría 1:1 para el enlace CO-Pd. En general, la medida de la dispersión por quimisorción de gases de los catalizadores de paladio soportado resulta problemática, siendo el CO el adsorbato que da los resultados más coherentes con los obtenidos por otros métodos, como la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) (Farruto et al., 1985; Ponec et al., 1995). Por otro lado, el CO se quimisorbe tanto sobre la especie reducida de Pd como sobre el Pdⁿ⁺ (Gómez-Sainero, 1997), lo que justifica su uso preferente frente al H₂ para determinar la dispersión en los catalizadores Pd/CA.

Los resultados, expresados en volumen de CO quimisorbido por gramo de catalizador, junto con el grado de dispersión del metal y el diámetro medio de las partículas de Pd se muestran en la Tabla 4.7. Los valores de dispersión metálica en el catalizador CECLI-1,2 son considerablemente mayores, lo que se traduce en un diámetro medio de partícula inferior al obtenido para el catalizador preparado a partir de Pd(NO₃)₂. Considerando que el contenido total de Pd determinado por ICP-MS fue similar en ambos casos, las medidas de dispersión metálica indican que el catalizador preparado a partir de PdCl₂ presenta una mayor concentración de centros activos en su superficie.

Tabla 4.7. Resultados de quimisorción de CO en los catalizadores CECLI-1,2 y CENI-1,2.

CATALIZADOR	V _{co} (cm ³ .g ⁻¹ , c.n.)	D (%)	$\overline{d_p}$ (nm)
CECLI-1,2	1,09	41,4	2,5
CENI-1,2	0,40	16,7	6,5

De este modo, la alta conversión de DCM obtenida con el catalizador CECLI-1,2 puede relacionarse con el mayor número de centros activos presentes en el mismo. Por otro lado, como sugieren otros autores (Dodson et al., 1978), el aumento de centros activos en el catalizador supone un aumento de la concentración de la especie CH₂^{**} adsorbida, lo que podría favorecer la formación de compuestos de mayor tamaño molecular.

En lo que sigue se utilizará siempre PdCl_2 para la preparación de los catalizadores.

4.3. CONTENIDO EN PALADIO

Debido al elevado precio del paladio (Seymour et al., 2006), la optimización de su contenido en un catalizador resulta obligada desde un punto de vista económico. De este modo, se prepararon una serie de catalizadores con contenidos de Pd entre 0,2 y 1,2 %, mediante impregnación a mojado incipiente, utilizando como precursor PdCl_2 . El soporte empleado fue, nuevamente, carbón activo suministrado por Erkimia, tamizado entre 0,25 y 0,5 mm. El contenido en Pd de los diferentes catalizadores preparados, obtenido por ICP-MS, se recoge en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Contenido nominal y determinado por ICP-MS de Pd en los catalizadores preparados.

CATALIZADOR	% Pd nominal	% Pd_t (ICP-MS)
CECLI-0,2	0,2	0,19
CECLI-0,5	0,5	0,47
CECLI-0,7	0,7	0,68
CECLI-1,0	1,0	0,91
CECLI-1,2	1,2	1,24

La Figura 4.13 muestra la conversión de diclorometano y la selectividad a los diferentes productos de reacción obtenidas con los catalizadores preparados variando el contenido en Pd.

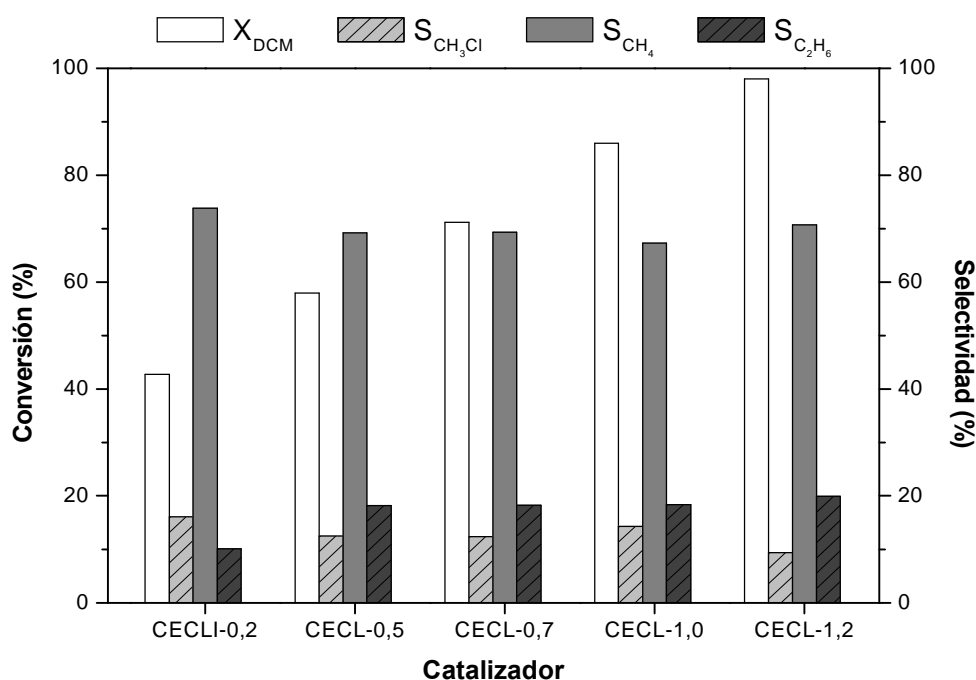


Figura 4.13. Efecto del contenido de Pd en la actividad de los catalizadores de Pd/C.
($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

Se puede apreciar que la conversión de DCM aumenta con el contenido en Pd. Como se discutirá más adelante, no existe una relación lineal entre ambas variables.

En cuanto a la selectividad hacia los diferentes productos de reacción presenta escasas diferencias, excepto para el catalizador con menor contenido en Pd. En este caso, la selectividad a etano es considerablemente menor que la mostrada por el resto de catalizadores, mientras que la correspondiente a metano y monoclorometano es algo más alta. Estas diferencias pueden justificarse considerando la menor concentración de centros activos. Así, es probable que en este caso la concentración de la especie intermedia CH_2^{**} adsorbida en la superficie catalítica sea tan baja que dificulte su reacción para formar etano. De acuerdo con otros autores (Mori et al., 2001), una elevada concentración de la especie CH_2^{**} es clave para la formación de compuestos C2 y superiores en la hidrodechloración de clorometanos, por lo que parece razonable que se encuentre favorecida cuanto mayor sea el número y proximidad de los centros activos del catalizador. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos, parece que el aumento del contenido en Pd en el intervalo del 0,5 a 1,2 % no favorece de manera significativa la formación de estos compuestos.

En cualquier caso, la mayor selectividad a monoclorometano obtenida con el catalizador CECLI-0,2 supone una menor eficacia en la hidrodecloración de DCM si se pretende conseguir una dehalogenación completa.

Por otro lado, tal y como se puede observar en la Tabla 4.9, los análisis por quimisorción de CO de los catalizadores CECLI-0,7, CECLI-1,0 y CECLI-1,2 revelan valores de dispersión metálica muy elevados para los tres. La tabla recoge también el volumen de CO quimisorbido en cada ensayo y el diámetro medio de las partículas de Pd determinado a partir de los resultados obtenidos, considerando una estequiometría del enlace Pd-CO 1:1. Los resultados obtenidos indican que el aumento en el contenido de Pd de 0,7% hasta 1,2% no modifica de manera importante el diámetro medio de las partículas de Pd, de modo, que el incremento en el contenido de fase activa ha de suponer un aumento de la concentración de centros activos capaces de catalizar la HDC de diclorometano.

Tabla 4.9. Análisis por quimisorción de CO de los catalizadores CECLI-0,7, CECLI-1,0 y CECLI-1,2.

CATALIZADOR	V_{CO} (cm ³ .g ⁻¹ , c.n.)	<i>D</i> (%)	$\overline{d_p}$ (nm)
CECLI-0,7	0,64	44,7	2,4
CECLI-1,0	0,75	39,1	2,7
CECLI-1,2	1,09	41,7	2,5

Al analizar la actividad específica, por gramo de Pd, en cada uno de los catalizadores considerados (Figura 4.14), se observa que el de menor contenido en Pd arroja valores sensiblemente más altos en lo que se refiere a eliminación de DCM, lo que podría estar relacionado con una mayor dispersión de la fase activa en este catalizador, puesto que su contenido en Pd resulta sensiblemente inferior al resto.

Por otro lado, al comparar los datos de actividad específica debe considerarse que ésta se calculó a partir de datos integrales de conversión en el reactor, en el que existen distintos perfiles de concentración de DCM a lo largo del lecho en función del catalizador empleado y de su actividad en la reacción. Este perfil de concentraciones supone una variación de la velocidad de reacción puntual, y por tanto, afecta al valor de

actividad específica calculada para cada catalizador. A pesar de ello, los análisis por quimisorción de CO arrojan valores de dispersión metálica muy similares para los catalizadores con contenidos en Pd del 0,7, 1,0 y 1,2 %, lo que resulta coherente con los datos de actividad específica obtenidos, en los que no se aprecian variaciones importantes entre dichos catalizadores.

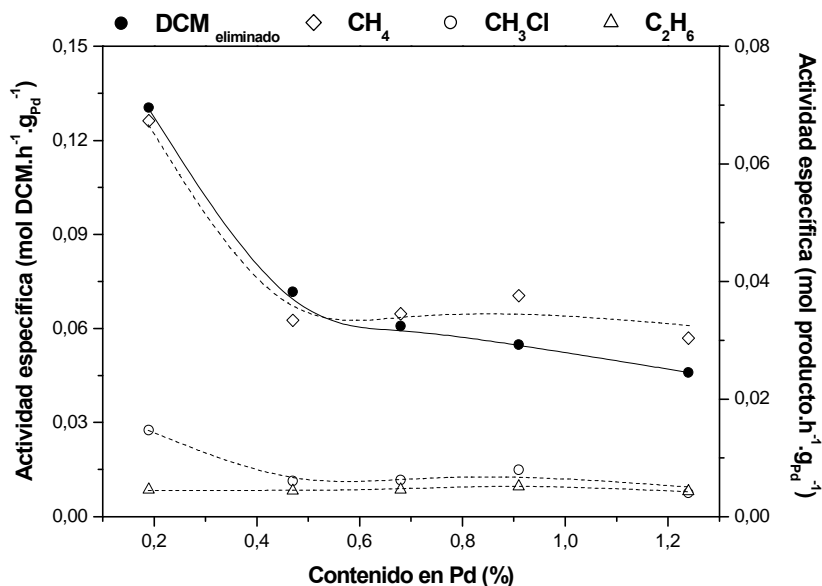


Figura 4.14. Influencia del contenido de Pd en la actividad específica de los catalizadores. (T = 250°C, P = 1 atm, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

En la Figura 4.14 se representa también la actividad específica referida a cada uno de los productos de reacción. El empleo del catalizador CECLI-0,2 favorece la producción de monoclorometano y metano, lo cual puede deberse al menor contenido en centros activos, que parece favorecer la formación de productos C1.

La estructura porosa de los catalizadores preparados, obtenida a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y por porosimetría de Hg, se resumen en la Tabla 4.10. Como puede verse, ni el área BET, ni la superficie externa (no microporosa), ni la distribución del tamaño de poros (en lo que se refiere a las tres categorías básicas) se ven afectadas por el contenido en Pd, resultando muy similares para todos los catalizadores preparados.

Tabla 4.10. Estructura porosa de los catalizadores preparados con distinto contenido en Pd.

CATALIZADOR	Pd_t (%)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	At ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{microporo}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}, c.n.$) $\varnothing < 2 \text{ nm}$	$V_{mesoporo}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}, c.n.$) $2 < \varnothing < 50 \text{ nm}$	$V_{macroporo}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}, c.n.$) $\varnothing > 50 \text{ nm}$
CECLI-0,2	0,19	1235	36	0,560	0,047	0,297
CECLI-0,5	0,47	1201	27	0,558	0,041	0,228
CECLI-0,7	0,68	1198	39	0,538	0,042	0,266
CECLI-1,0	0,91	1230	39	0,553	0,042	0,257
CECLI-1,2	1,24	1250	30	0,578	0,035	0,240

Puesto que todos los catalizadores fueron preparados de la misma forma, variando únicamente la cantidad de Pd incorporada, y dado que ésta es, en todos los casos, baja, cabe esperar una distribución relativa de grupos superficiales con C y O similar para todos ellos. Los resultados recogidos en las Tablas 4.11 y 4.12, del análisis mediante XPS de tres de estos catalizadores (CECLI-0,7, CECLI-1,0 y CECLI-1,2) confirman este extremo. Las ligeras diferencias en las proporciones relativas de los distintos grupos funcionales de C y O, no parecen atribuibles al Pd incorporado durante la preparación, sino a la propia técnica de XPS, que, en este caso, se aplica a una pequeña extensión de una superficie heterogénea.

Tabla 4.11. Distribución de grupos funcionales de C en la superficie de los catalizadores preparados con distinto contenido en Pd.

CATALIZADOR	GRUPOS FUNCIONALES			
	C-C	Alcoholes y éteres	Carbonilos	Carboxílicos y ésteres
CECLI-0,7	53,2 (284,3 eV)	26,4 (285,5 eV)	8,7 (287,9eV)	11,8 (290,3 eV)
CECLI-1,0	53,5 (284,4 eV)	22,0 (285,7 eV)	15,1 (287,5eV)	9,4 (290,3 eV)
CECLI-1,2	58,7 (284,5 eV)	23,6 (285,9 eV)	7,9 (288,3eV)	9,8 (290,7 eV)

Tabla 4.12. Distribución de grupos funcionales de O en la superficie de los catalizadores preparados con distinto contenido en Pd.

CATALIZADOR	GRUPOS FUNCIONALES			
	Carbonilos y quinonas	Lactonas, anhídridos, fenoles y éteres	Carboxílicos	Agua quimisorbida
CECLI-0,7	18,7 (530,7eV)	35,9 (532,5eV)	35,6 (533,6eV)	9,8 (535,8eV)
CECLI-1,0	16,3 (530,6eV)	39,1 (532,3eV)	34,3 (534,5eV)	10,2 (535,8eV)
CECLI-1,2	14,4 (531,0eV)	37,1 (532,5eV)	39,8 (533,5eV)	8,7 (535,7eV)

El análisis mediante XPS de los catalizadores CECLI-0,7, CECLI-1,0 y CECLI-1,2, tampoco mostró diferencias significativas en la región espectral correspondiente al Pd 3d, tal y como puede observarse en las Figuras 4.15 - 4.17. La Tabla 4.13 muestra las proporciones relativas de las especies de Pd (Pd^0 y Pd^{n+}) obtenidas a partir de la deconvolución de los espectros de XPS. Los resultados obtenidos indican que la proporción de ambas especies de Pd en la superficie no se ve afectada por el contenido de metal incorporado al soporte, obteniéndose resultados muy similares en todos los catalizadores analizados.

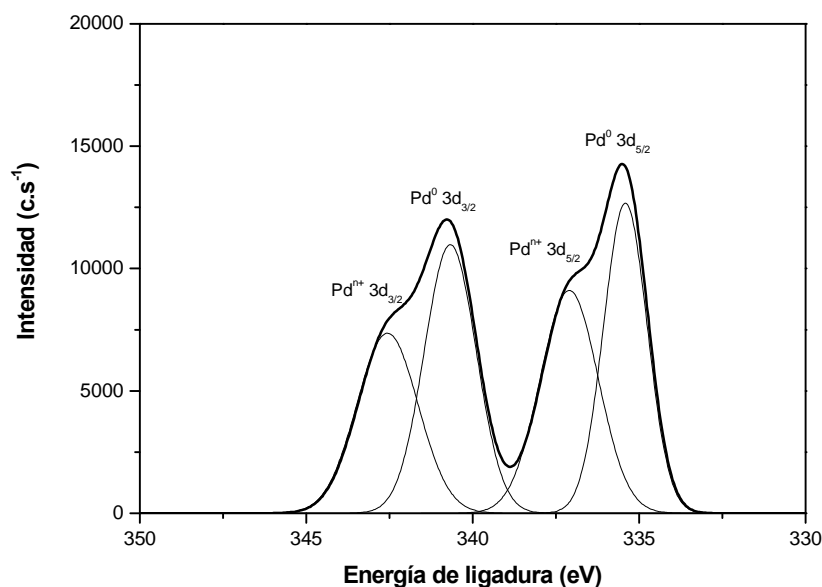


Figura 4.15. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador CECLI-0,7.

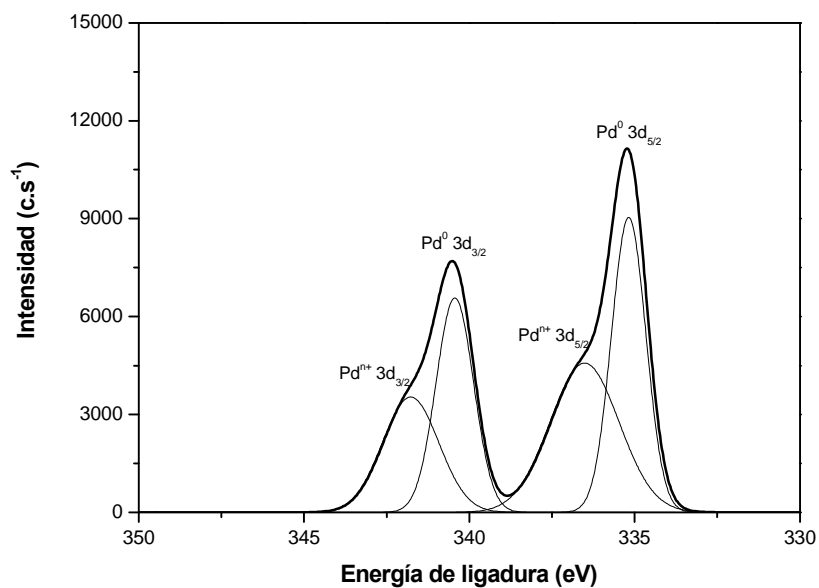


Figura 4.16. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador CECLI-1,0.

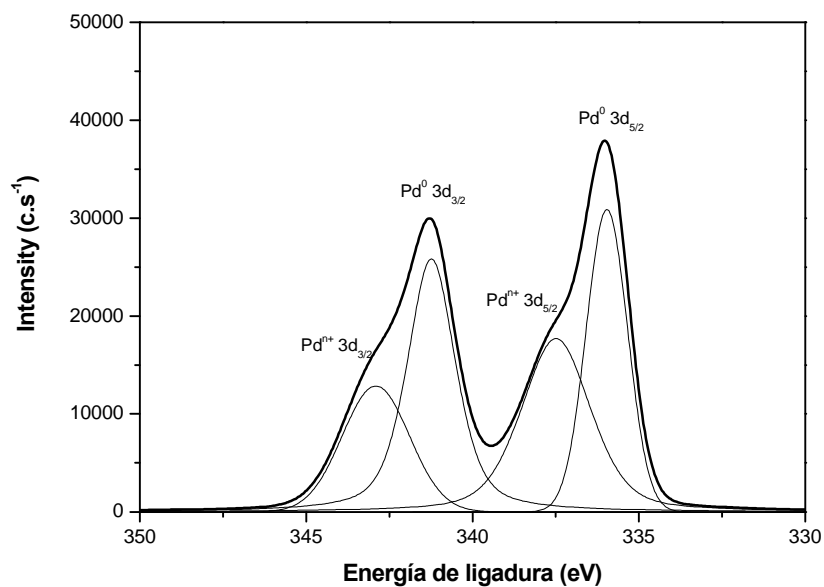


Figura 4.17. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador CECLI-1,2.

Tabla 4.13. Distribución relativa de las especies de Pd presentes en la superficie de los catalizadores con distinto contenido metálico.

CATALIZADOR	ESPECIES DE PD			
	Pd ⁰		Pd ⁿ⁺	
	E. de ligadura (eV)	(%)	E. de ligadura (eV)	(%)
CECLI-0,7	335,4 y 340,7	53,4	337,1 y 342,6	46,6
CECLI-1,0	335,2 y 340,4	52,8	336,5 y 341,8	47,2
CECLI-1,2	336,0 y 341,2	55,0	337,5 y 342,8	45,0

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó un contenido de 0,5 % en Pd como el más adecuado para estudiar el proceso de HDC de diclorometano, ya que permite conjugar una elevada actividad en términos de conversión de DCM, con una baja producción de MCM, lo que supone una alta eficacia de deshalogenación. Por otro lado, éste es también el contenido de Pd del catalizador comercial suministrado por Engelhard (E2F), lo que facilita la comparación.

4.4. INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

De acuerdo con la literatura consultada (Prati et al., 1999; Ordoñez et al., 2000; Calvo et al. 2005), el soporte utilizado en la preparación de los catalizadores para hidrodechloración afecta a las características físico-químicas de los mismos y su comportamiento. Las características de los carbones activos pueden variar considerablemente en función de su origen y preparación. Por tanto, resulta interesante analizar la actividad en la HDC de diclorometano de catalizadores de Pd/CA preparados empleando como soportes carbones activos de distinta procedencia. Los carbones utilizados en este estudio fueron suministrados por las empresas Erkimia (CE) y Chemviron (CC).

Antes de llevar a cabo los ensayos de actividad se analizaron algunas de las características de los carbones utilizados como soporte, con el fin de determinar las diferencias más importantes existentes entre ellos.

4.4.1. Caracterización de los carbones activos empleados

En primer término, se analizó la estructura porosa de los carbones activos, a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y por porosimetría de Hg. Las isothermas obtenidas se muestran en la Figura 4.18. Como puede verse, la forma de las mismas responde básicamente al tipo I de la clasificación BDDT. No obstante, el carbón activo CC muestra una contribución sensiblemente mayor de mesoporos, como se deduce de la pendiente de la rama cuasi-horizontal y el ciclo de histéresis. Éste aparece también para el carbón CE, aunque menos pronunciado. En los dos casos, el ciclo corresponde al tipo H4 (Gregg et al., 1982), indicativo de mesoporosidad asociada a sólidos esencialmente microporosos.

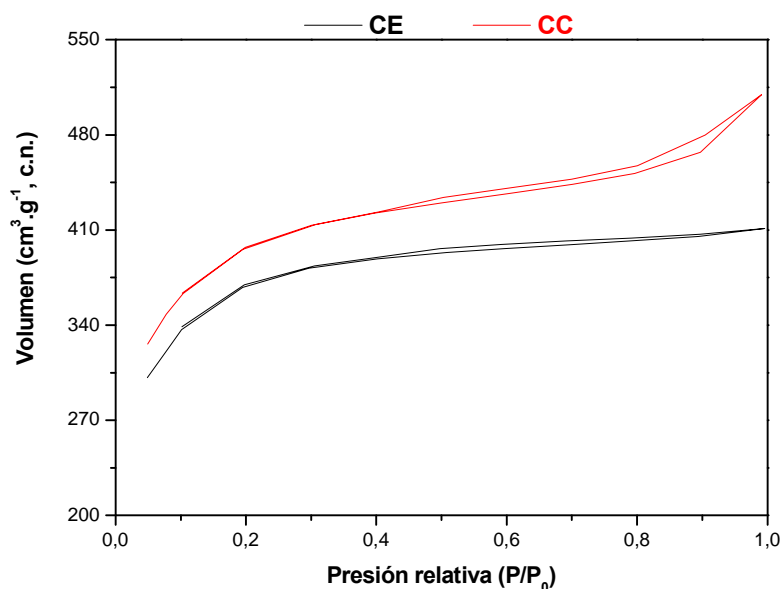


Figura 4.18. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los carbones CE, y CE.

La caracterización de la estructura porosa de los carbones activos ensayados como soporte, se resume en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Estructura porosa de los carbones activos CE y CC.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_t ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporo}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.}$) $\varnothing < 2 \text{ nm}$	V_{mesoporo} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.}$) $2 < \varnothing < 50 \text{ nm}$	$V_{\text{macroporo}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.}$) $\varnothing > 50 \text{ nm}$
CE	1295	45	0,580	0,049	0,314
CC	1342	110	0,593	0,129	---

Los valores de área BET de ambos sólidos resultan muy próximos, pero cabe destacar que el carbón de Chemviron muestra un área externa (no microporosa) y un volumen de mesoporos sensiblemente mayores que el CE.

Las diferencias observadas en cuanto a la estructura porosa de los carbones, pueden afectar a la dispersión del paladio sobre el soporte, ya que un mayor volumen de mesoporos podría favorecer una mejor distribución del metal en el sólido, y a su vez un mayor grado de dispersión de las partículas metálicas.

El análisis elemental de los carbones activos, que se muestra en la Tabla 4.15 revela, como dato más significativo el contenido en O sensiblemente mayor del carbón CE, que sugiere, en principio, una mayor proporción de grupos oxigenados en la superficie del mismo. El contenido en S y N también es apreciablemente mayor en este carbón.

Tabla 4.15. Análisis elemental de los carbones CE y CC.

Muestra	C (%)	H (%)	O (%) [*]	N (%)	S (%)
CE	86,0	0,93	11,32	0,78	0,97
CC	94,3	1,24	4,12	0,25	0,09

^{*}Calculado como $100 - (C + H + N + S)$

La proporción de cenizas de cada uno de los carbones, determinado por la Norma ASTM D 2866-94 (ASTM, 2000), arrojó valores del 3,8 % para el carbón CE, y 6,2 % para el CC.

Las diferencias observadas en cuanto al N y S presentes en los carbones, así como las relativas al contenido en cenizas pueden relacionarse con la distinta procedencia de cada uno de los sólidos, y podrían influir en las características químicas de los catalizadores finales, afectando a las interacciones Pd-soporte.

El análisis de los carbones mediante Desorción Térmica Programada (DTP) en atmósfera de N₂ permitió cuantificar los grupos oxigenados presentes en los mismos. Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran las curvas de DTP correspondientes al CO y CO₂ obtenidas para ambos carbones. La desorción de CO₂ tiene lugar a menor temperatura

que el CO y, de acuerdo con la bibliografía (Figueiredo et al., 1999; Moreno-Castilla et al., 1995), se atribuye a la descomposición de grupos ácidos (ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos y lactonas). La descomposición térmica de los grupos superficiales en forma de CO se atribuye a grupos débilmente ácidos, neutros o básicos, como fenoles, carbonilos, quinonas, éteres y pironas, en los que el carbono se encuentra generalmente unido a un único átomo de oxígeno.

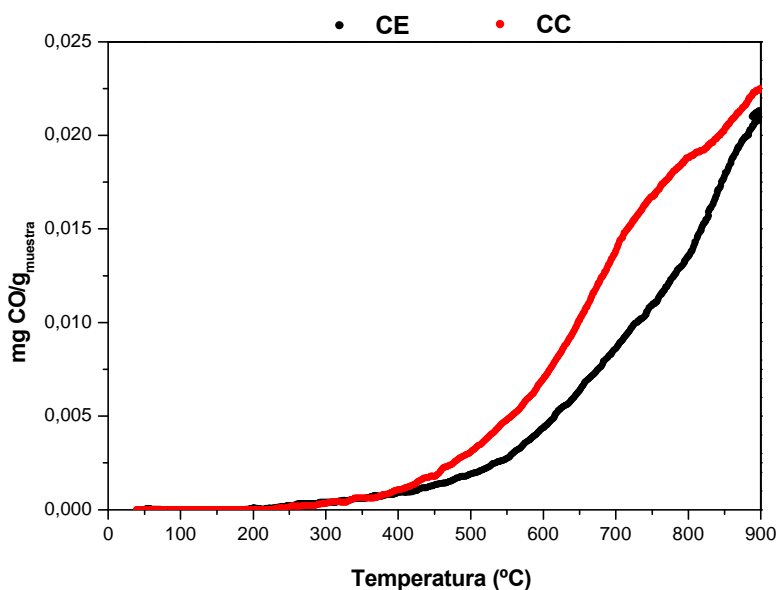


Figura 4.19. Curvas de DTP correspondientes al CO de los carbones CE y CC.

La desorción de los grupos funcionales superficiales oxigenados en forma de CO en los dos carbones activos se inicia a temperaturas próximas a los 400 °C. Las curvas obtenidas muestran que el carbón activo CC experimenta una mayor desorción de estos grupos en el análisis por DTP, aunque las diferencias no resultan acusadas.

En las curvas de DTP correspondientes al CO₂ se puede observar la importante cantidad de grupos desorbidos como CO₂ en el carbón activo CC, especialmente en el rango de temperaturas entre 200 y 400 °C, que se debe principalmente a ácidos carboxílicos o lactonas (Figueiredo et al., 1999) cuya presencia se relaciona con la acidez superficial del carbón activo. En base a esta consideración, parece razonable suponer que la superficie del carbón activo CC presenta un carácter ácido más marcado que la del carbón CE.

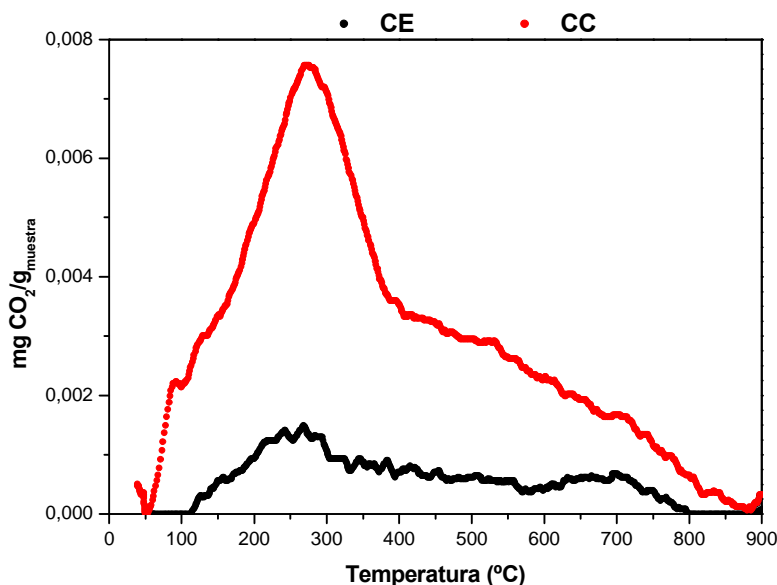


Figura 4.20. Curvas de DTP correspondientes al CO₂ de los carbonos CE y CC.

La Tabla 4.16 recoge las cantidades totales de CO y CO₂ desorbidas de los carbonos ensayados. Como puede verse el carbón activo CC experimenta una mayor desorción de CO y CO₂ procedentes de los grupos oxigenados superficiales, lo que indica que este sólido presenta una superficie más funcionalizada que el carbón CE. Por otro lado, el valor de la relación molar CO/CO₂, que proporciona una idea de la acidez superficial de los carbonos activos, revela un carácter sensiblemente más ácido en el caso del CC.

Tabla 4.16. Cantidades de CO y CO₂ desorbidas durante los análisis por DTP

MUESTRA	μmol CO/g carbón	mmol CO ₂ /g carbón	Relación molar CO/ CO ₂
CE	914	62	14,7
CC	1168	329	3,5

La caracterización de los carbonos activos se completó mediante el análisis de su superficie por XPS. Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas 4.17 y 4.18, correspondientes a la deconvolución de las regiones espectrales del C 1s y O 1s, respectivamente. La asignación de grupos superficiales por deconvolución de los picos de C 1s y O 1s se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en el Capítulo 4.1 de esta Memoria.

Tabla 4.17. Proporciones relativas de carbono superficial asociado a distintos grupos en los carbones ensayados.

MUESTRA	GRUPOS FUNCIONALES (%)			
	C-C	Alcoholes y éteres	Carbonilos	Carboxílicos y ésteres
CE	54,6 (284,2eV)	22,1 (285,5eV)	11,6 (287,7 eV)	11,7 (290,2eV)
CC	56,7 (284,5eV)	21,3 (285,7eV)	8,9 (287,8 eV)	13,1 (290,5 eV)

Tabla 4.18. Proporciones relativas de oxígeno superficial asociado a distintos grupos en los carbones ensayados.

CATALIZADOR	GRUPOS FUNCIONALES (%)			
	Carbonilos y quinonas	Lactonas, anhídridos, fenoles y éteres	Carboxílicos	Agua quimisorbida
CE	16,7 (530,5eV)	31,9 (531,9eV)	38,8 (533,4 eV)	12,6 (536,0eV)
CC	7,8 (530,9eV)	37,8 (532,0eV)	41,0 (533,4 eV)	15,0 (535,6eV)

Los resultados obtenidos por XPS confirman la mayor acidez del carbón activo CC (Chemviron), aunque parece ahora menos nítida que por DTP. Esta característica puede afectar a la interacción de la fase activa con el soporte durante la preparación de los catalizadores, y en definitiva, al entorno electrónico del paladio sobre la superficie de los mismos.

4.4.2. Actividad de los catalizadores preparados con los carbones activos CE y CC

Una vez caracterizados, los carbones activos CE y CC se utilizaron como soportes en la preparación de los catalizadores de Pd/CA CECLI-0,5 y CCCLI-0,5, respectivamente, ambos con un contenido nominal de Pd del 0,5 %. La preparación de los catalizadores se realizó mediante impregnación a mojado incipiente de los carbones previamente tamizados a un tamaño de partícula entre 0,25 y 0,5 mm. El precursor de Pd utilizado en los dos casos fue PdCl₂. El método de preparación utilizado se describe de manera detallada en el Capítulo 2 de esta Memoria.

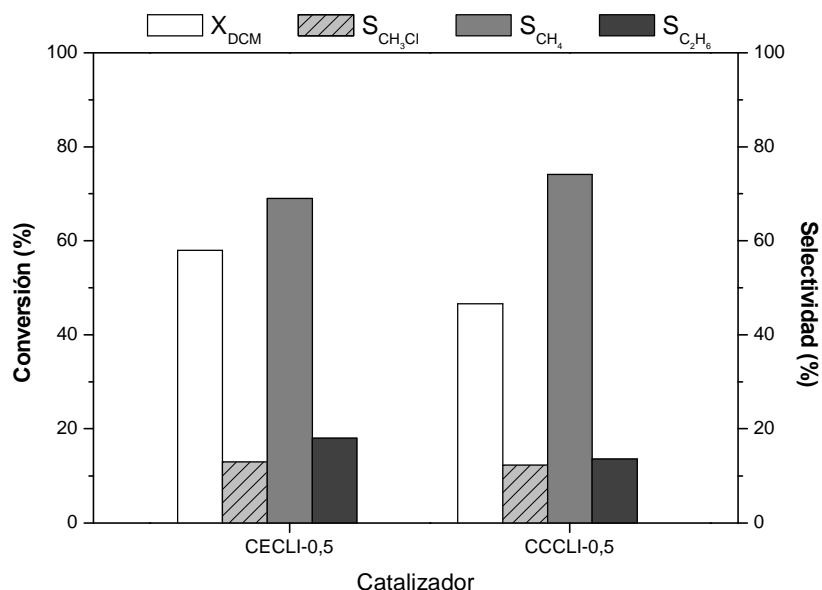


Figura 4.21. Influencia del soporte (CE y CC) en la actividad de los catalizadores de Pd/CA. ($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

La Figura 4.21 muestra la actividad y selectividad de los catalizadores en la hidrodecloración de diclorometano. Como se puede observar, el catalizador preparado con el carbón activo CE muestra mayor actividad, con una conversión de DCM superior en más de 10 puntos porcentuales en las condiciones del ensayo.

En cuanto a la distribución de productos obtenida, la diferencia más significativa es la mayor selectividad a etano alcanzada con el catalizador CECLI-0,5, resultando la selectividad a monoclorometano muy similar en ambos casos.

La menor actividad mostrada por el catalizador CCCLI-0,5 pudiera estar relacionada con una peor dispersión de la fase metálica en este sólido, y por tanto, un menor número de centros activos capaces de catalizar la reacción. Esta hipótesis también permite justificar la menor selectividad a etano obtenida con este catalizador con respecto al CECLI-0,5. De acuerdo a lo comentado en el Capítulo 4.3 de esta Memoria, la formación de compuestos C2 o superiores, parece requerir concentraciones elevadas de la especie CH_2^{**} adsorbida, cuya formación se ve favorecida cuanto mayor es el número de centros activos disponibles sobre la superficie del catalizador, y por lo tanto, cuanto mayor es la dispersión del Pd sobre el soporte.

Las diferencias en las características del soporte pueden también afectar al entorno electrónico del paladio, que puede verse determinado, entre otros factores, por los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón activo.

Al igual que en los carbones activos originales, la distribución relativa de los grupos oxigenados presentes en la superficie de los catalizadores una vez reducidos, se determinó a partir de la deconvolución de las regiones espectrales correspondientes al C 1s y O 1s obtenidas por XPS. La deconvolución de ambas regiones del espectro se realizó considerando las especies indicadas en el Capítulo 4.1 de esta Memoria.

En el caso de los picos correspondientes al C 1s, la deconvolución realizada en cada uno de los espectros de los catalizadores CECLI-0,5 y CCCLI-0,5 se muestra en las Figuras 4.22 y 4.23, respectivamente. Como muestran estas figuras, no se aprecian diferencias importantes en cuanto a la forma de las curvas correspondientes al C 1s en los análisis por XPS de los catalizadores. La Tabla 4.19 recoge la distribución del C superficial en distintos grupos. Dicha distribución resulta muy similar a la de los carbones activos originales, con un ligero aumento de los grupos alcoholes y éteres en detrimento de los carboxílicos y ésteres.

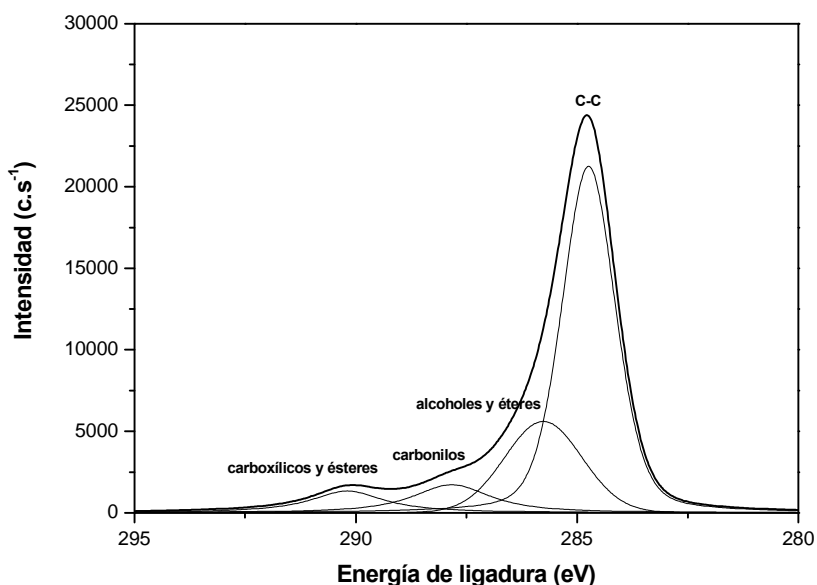


Figura 4.22. Deconvolución de la región espectral del C 1s del catalizador CECLI-0,5.

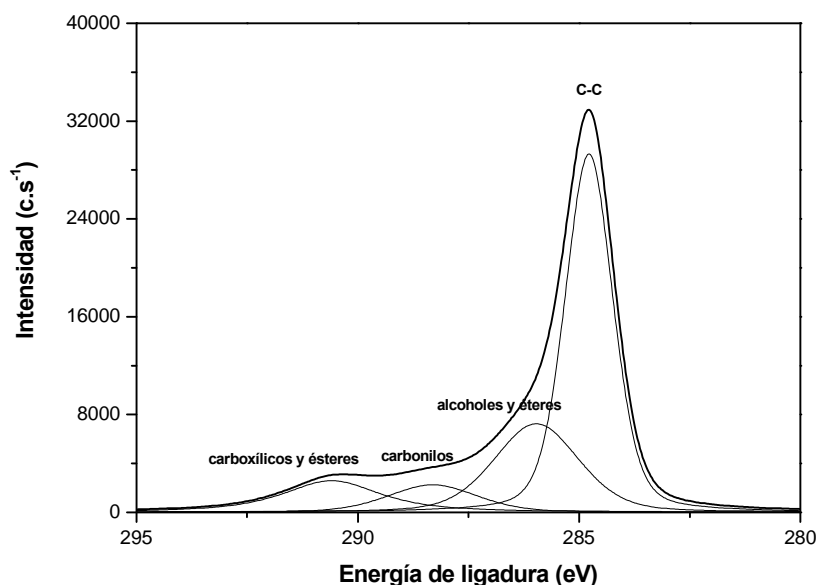


Figura 4.23. Deconvolución de la región espectral del C 1s del catalizador CCCLI-0,5.

Tabla 4.19. Distribución del C superficial en distintos grupos en los catalizadores CECLI-0,5 y CCCLI-0,5.

CATALIZADOR	GRUPOS FUNCIONALES (%)			
	C-C	Alcoholes y éteres	Carbonilos	Carboxílicos y ésteres
CECLI-0,5	54,9 (284,7eV)	28,1 (285,7eV)	10,2 (287,8 eV)	6,8 (290,2eV)
CCCLI-0,5	50,8 (284,8eV)	28,8 (285,8eV)	10,6 (288,1 eV)	9,7 (290,7 eV)

Las Figuras 4.24 y 4.25 muestran las deconvoluciones de los picos correspondientes al O1s para los dos catalizadores. La forma de la banda de O 1s es muy similar para ambos sólidos, lo que implica que no existen diferencias importantes en la distribución relativa de los grupos oxigenados superficiales, tal y como corroboran los datos recogidos en la Tabla 4.20. Con respecto a los carbones activos originales (Tabla 4.18), se observan algunas diferencias reseñables en el contenido en carbonilos y quinonas del carbón CC y el de carboxílicos del CE, con sus respectivos catalizadores. En cualquier caso, las operaciones de preparación de los catalizadores no parecen afectar sustancialmente a la distribución de grupos oxigenados superficiales de los carbones activos de partida, manteniéndose la mayor acidez del CE.

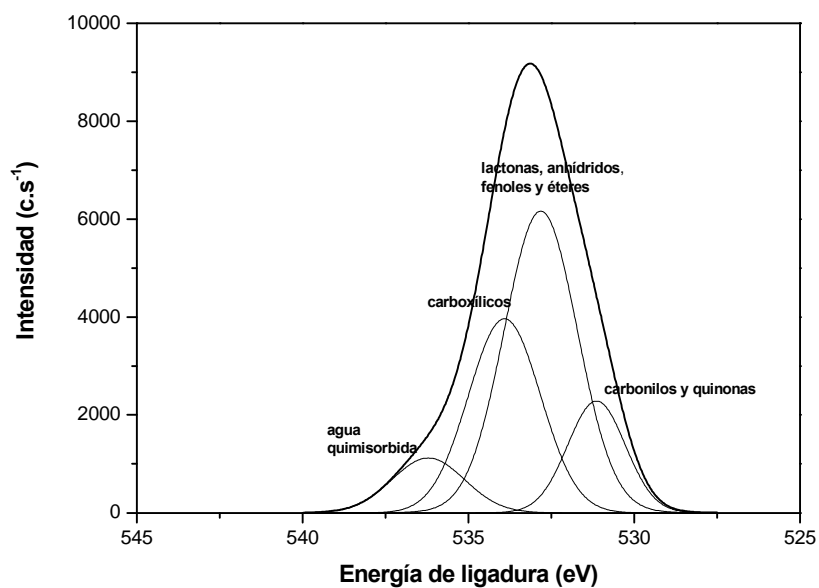


Figura 4.24. Deconvolución de la región espectral correspondiente al O 1s del catalizador CECLI-0,5.

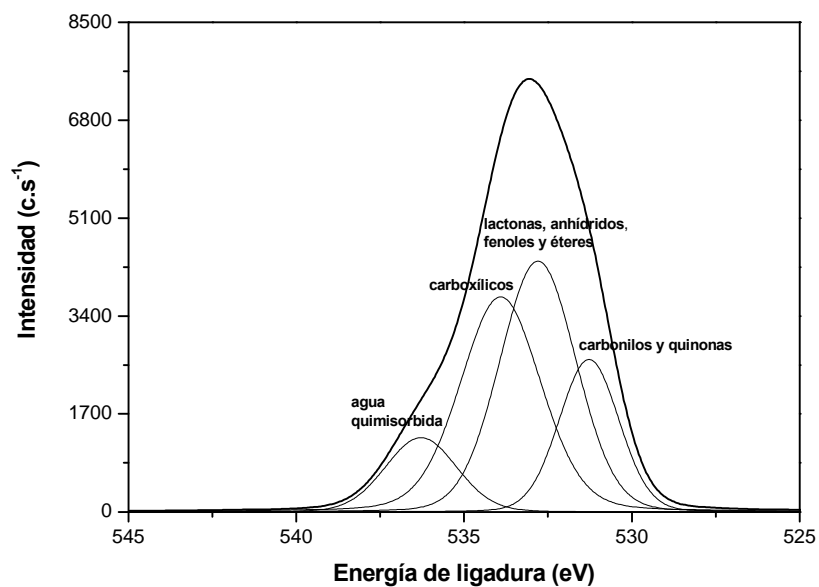


Figura 4.25. Deconvolución de la región espectral correspondiente al O 1s del catalizador CCCLI-0,5.

Tabla 4.20. Distribución del O superficial en distintos grupos en los catalizadores CECLI-0,5 y CCCLI-0,5.

CATALIZADOR	GRUPOS FUNCIONALES (%)			
	Carbonilos y quinonas	Lactonas, anhídridos, fenoles y éteres	Carboxílicos	Agua quimisorbida
CECLI-0,5	21,9 (531,3eV)	39,7 (532,9eV)	29,5 (534,1eV)	8,9 (536,3eV)
CCCLI-0,5	17,7 (531,3eV)	37,1 (532,8eV)	35,0 (533,9eV)	10,3 (536,2eV)

Las diferencias entre los carbones activos utilizados en la preparación de los catalizadores pueden dar lugar a variaciones en la interacción de la fase activa con el soporte, lo que podría modificar la distribución relativa de especies de Pd presentes en la superficie de los mismos. Esta hipótesis parece verse corroborada por la deconvolución de la región correspondiente al Pd 3d en los espectros de XPS de los catalizadores CECLI-0,5 y CCCLI-0,5, donde se observan algunas diferencias entre los mismos (Figuras 4.26 y 4.27).

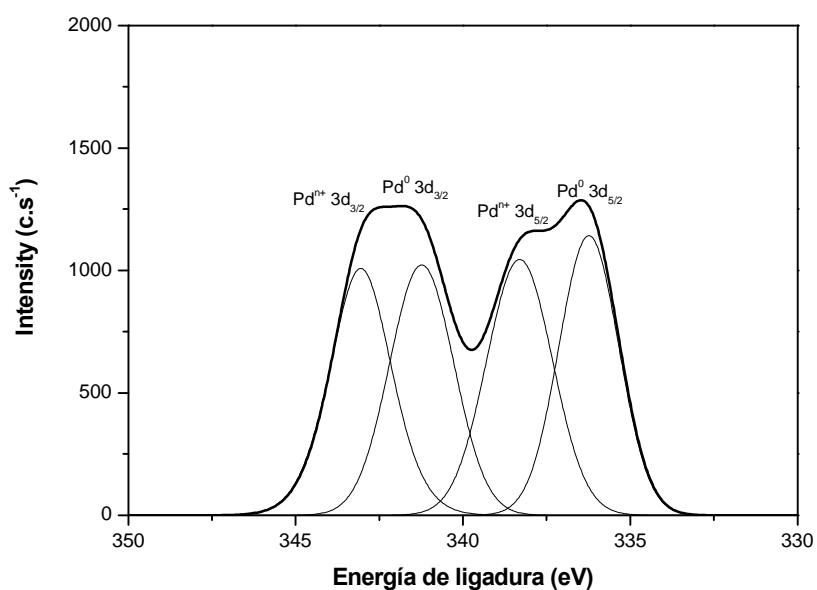


Figura 4.26. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador CECLI-0,5.

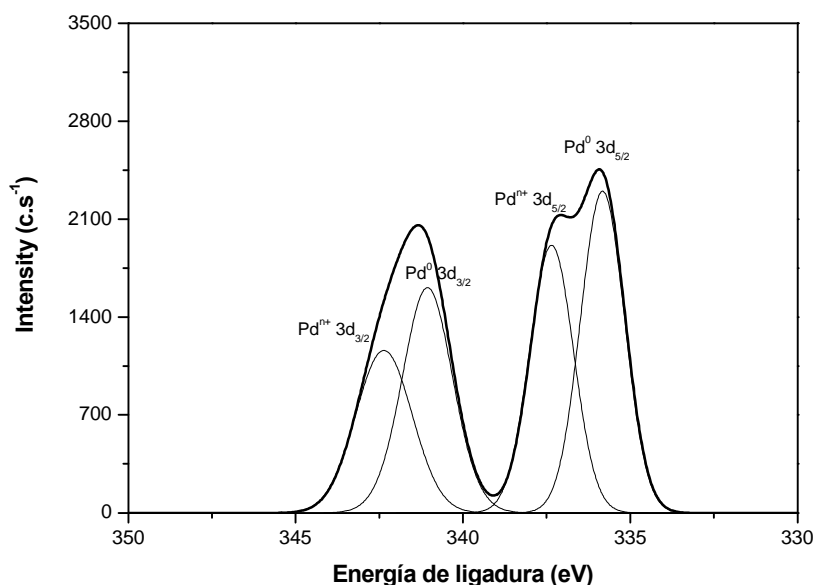


Figura 4.27. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador CCCLI-0,5.

La distribución relativa de las especies de Pd, así como las energías de ligadura a las que se han asignado cada una de dichas especies se recogen en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21. Distribución relativa de las especies de Pd en los catalizadores CECLI-0,5 y CCCLI-0,5.

CATALIZADOR	ESPECIES DE Pd			
	Pd ⁰		Pd ⁿ⁺	
	E. de ligadura (eV)	(%)	E. de ligadura (eV)	(%)
CECLI-0,5	336,2 y 341,4	50,3	338,1 y 343,2	49,7
CCCLI-0,5	335,8 y 341,0	57,1	336,4 y 342,6	42,9

El catalizador preparado con el carbón CE presenta una mayor proporción de Pd electrodeiciente (Tabla 4.21) que, como se ha señalado anteriormente, podría estar relacionada con una mayor selectividad a etano. La proporción relativa de Pdⁿ⁺, puede afectar, tanto a la selectividad, como a la actividad de los catalizadores. En este caso, el catalizador CECLI-0,5, que presenta una mayor proporción de Pdⁿ⁺, muestra una mayor actividad (Figura 4.21).

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador CECLI-0,5 para llevar a cabo el estudio del proceso de hidrodecloración de DCM en fase gas. De hecho, y como se discute en la siguiente sección, este catalizador mostró una eficacia similar al suministrado por la empresa.

4.5. ENSAYOS CON LOS CATALIZADORES SIN PRERREDUCCIÓN

Los resultados obtenidos previamente sugieren la existencia de una relación entre la proporción de Pd^{n+} presente en los catalizadores y su actividad y selectividad en la hidrodecloración de DCM. De acuerdo con esta hipótesis, se consideró interesante evaluar la actividad del catalizador preparado en el laboratorio sometido a la habitual etapa de reducción previa, y sin la misma. Como referente, para evaluar estos resultados se utilizaron los obtenidos con el catalizador comercial E2F. En la Figura 4.28 se muestran los resultados obtenidos.

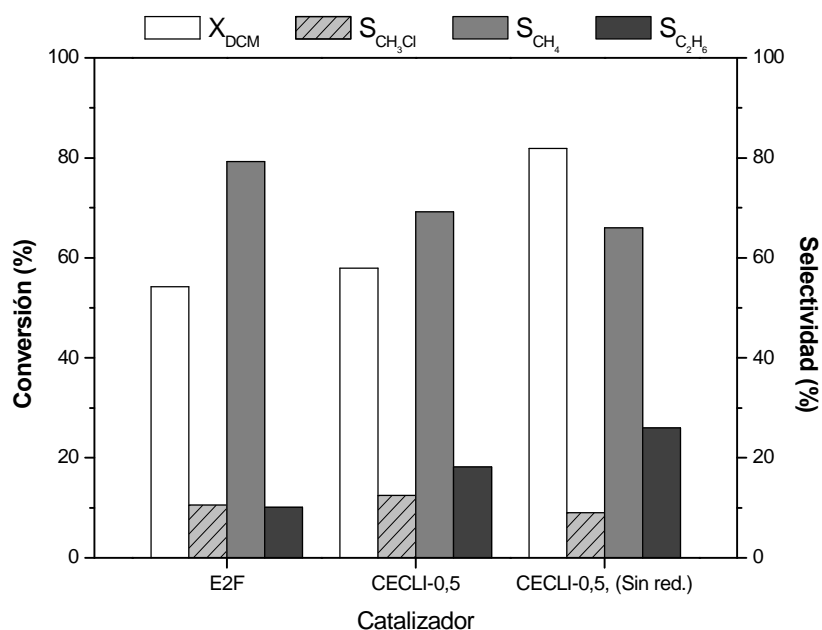


Figura 4.28. Actividad de los catalizadores CECLI-0,5 y E2F.
($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$).

Como se puede observar, en las condiciones de operación estudiadas (ver Capítulo 3.3 de esta Memoria), el catalizador preparado en el laboratorio, sin reducción previa, alcanza valores de conversión de DCM inicial muy superiores a los obtenidos cuando se le somete a una etapa de prerreducción. Asimismo, resulta significativamente más activo que el comercial E2F.

Los productos de reacción obtenidos en todos los casos fueron, metano, etano y monoclórometano, pero la selectividad hacia cada uno de ellos varía sensiblemente en función del catalizador utilizado. De este modo, el catalizador CECLI-0,5 reducido previamente mostró una mayor selectividad hacia etano, a costa de una menor producción de CH_4 que el catalizador comercial. Esta tendencia se ve acentuada cuando el catalizador CECLI-0,5 se utiliza directamente sin someterlo a la etapa de reducción. En este caso se observa también un ligero descenso de la selectividad hacia monoclórometano.

Las diferencias de actividad mostradas por los catalizadores CECLI-0,5 sin reducir y CECLI-0,5, E2F, sugieren una importante influencia de la proporción relativa de especies de Pd presentes en los mismos sobre su comportamiento en la reacción. De este modo, el aumento de la especie Pd^0 durante la etapa de reducción parece disminuir la actividad catalítica inicial, al tiempo que favorece la formación de productos de reacción C1 (CH_4 y CH_3Cl). Asimismo, como han descrito otros autores (Gómez-Sainero, 1997) la etapa de reducción previa parece modificar, a su vez, la dispersión del Pd en los catalizadores, favoreciendo la agregación de las partículas de metal, lo que implicaría una disminución de los centros activos.

Como se analizará en el Capítulo 6 de esta Memoria, el catalizador preparado en el laboratorio, sin reducción previa, experimenta una pérdida de actividad más acusada durante las primeras horas de operación que aquellos previamente reducidos. Estos resultados pueden justificarse considerando la importante reducción de la especie Pd^{n+} y la disminución de la dispersión de Pd cuando el catalizador se introduce en el ambiente de reacción. A pesar de ello, el catalizador sin reducción previa mantiene valores de conversión de DCM superiores al comercial en un periodo cuya duración permitiría plantear su empleo en lechos alternativos de reacción-regeneración.

5. ESTUDIO CINÉTICO

5. ESTUDIO CINÉTICO

La propuesta de un mecanismo de reacción que describa la hidrodecloración de DCM en fase gas tiene como objetivo el desarrollo de un modelo cinético capaz de predecir la velocidad de reacción. Esta información permite tener un conocimiento más profundo del sistema a la vez que resulta de gran utilidad para el posterior diseño del reactor químico y la posible aplicación a escala industrial del proceso. Por otra parte, el desarrollo de ecuaciones cinéticas que permitan, no sólo predecir la velocidad de desaparición de diclorometano, sino también la correspondiente a la formación de los distintos productos de reacción, supone una información valiosa de cara a la aplicación de esta técnica en el tratamiento de corrientes industriales reales.

Para realizar el estudio cinético se utilizó el catalizador comercial E2F tamizado entre 0,25 y 0,5 mm de tamaño de partícula. La evaluación de la velocidad de reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo que opera a presión atmosférica, para el intervalo de temperaturas entre 200 y 350 °C, a dos relaciones molares H_2/DCM (100 y 400). El tiempo espacial se varió entre 0,2 y 6,6 $kg.h.mol^{-1}$. La alimentación al reactor se mantuvo siempre en un caudal volumétrico de 100 $mL.min^{-1}$ (c.n.), con una concentración constante de DCM de 1000 ppmv. Con el fin de conseguir una mayor reproducibilidad de los resultados, el catalizador E2F se sometió a una etapa previa de adsorción de DCM, haciendo pasar una corriente de éste en N_2 (1000 ppmv), durante 2 horas, antes de utilizarlo en la reacción. El modelo cinético propuesto se validó con los resultados experimentales obtenidos con el catalizador preparado con similar contenido en Pd al comercial (CECLI-0,5).

Previamente a los ensayos de actividad, se realizó el estudio de las etapas físicas del proceso. Este estudio permitió descartar las limitaciones en la velocidad de reacción por las etapas de difusión interna o externa en las condiciones de operación analizadas.

5.1. ETAPAS FÍSICAS

La reacción de hidrodecloración de diclorometano en fase gas con un catalizador de Pd/CA requiere que los reactivos (DCM e H_2) difundan desde la corriente gaseosa hasta el interior de los poros del catalizador, y que los productos formados lo hagan en

sentido contrario. Como en cualquier proceso catalítico heterogéneo, se pueden plantear las siguientes etapas:

1. Difusión de los reactivos desde la fase gaseosa a la superficie externa del catalizador.
2. Difusión de los reactivos desde la superficie externa del catalizador al interior de los poros.
3. Adsorción de los reactivos sobre los centros activos del catalizador.
4. Transformación química de los reactivos en los centros activos y formación de los productos de reacción.
5. Desorción de los productos de reacción de los centros activos.
6. Difusión de los productos formados desde el interior de los poros hasta la superficie externa del catalizador.
7. Difusión de los productos de reacción desde la superficie externa del catalizador a la corriente de gas.

Las etapas de difusión, denominadas etapas físicas (1, 2, 6 y 7), corresponden a fenómenos de transferencia de materia, mientras que las etapas en las que se forman o rompen enlaces químicos (3, 4 y 5), se denominan etapas químicas. Puesto que todas las etapas tienen lugar en serie, la velocidad global del proceso vendrá determinada por la etapa más lenta del mecanismo, siendo ésta la denominada etapa controlante.

Para poder deducir las ecuaciones cinéticas que describen la evolución del sistema es necesario determinar previamente si en las condiciones de trabajo en las que se lleva a cabo la reacción la velocidad se ve limitada por alguna de las etapas físicas anteriormente descritas. Si por el contrario, las etapas de difusión son muy rápidas, los fenómenos de naturaleza química serán los que gobiernen el proceso catalítico.

En esta sección se presenta el estudio, tanto de la velocidad de difusión del DCM desde la fase gaseosa a la superficie externa del catalizador (difusión externa), como en el interior de los poros del mismo (difusión interna). El cálculo del coeficiente de transporte DCM/N_2 se realizó mediante ecuaciones que permiten su estimación. Posteriormente, estos resultados fueron corroborados con experimentos en distintas

condiciones, utilizando el catalizador E2F. El mismo procedimiento se utilizó para el cálculo de la difusividad efectiva y el factor de efectividad.

5.1.1. Estudio de la velocidad de difusión externa

La densidad de flujo de diclorometano ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) desde el seno del gas que atraviesa el reactor hasta la superficie externa de la partícula de catalizador, se puede expresar por la ecuación:

$$N_{DCM} = k_c \cdot (C_{DCM} - C_{DCMs}) \quad [5.1]$$

donde k_c es el coeficiente de transferencia de materia ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) y, C_{DCM} y C_{DCMs} son, respectivamente, las concentraciones de diclorometano en la fase gas y en la superficie externa del catalizador ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

En estado estacionario, la cantidad de diclorometano que llega a la partícula de catalizador ha de ser igual a la cantidad que reacciona, con lo que el balance de materia para el exterior de la partícula de catalizador será:

$$k_c \cdot (C_{DCM} - C_{DCMs}) = [-r_{DCM}] \cdot \frac{\rho_a}{a_v} \quad [5.2]$$

donde ρ_a es la densidad aparente de las partículas de catalizador E2F ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), a_v es la relación entre la superficie externa y el volumen de partícula ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$), y $-r_{DCM}$ es la velocidad de desaparición de diclorometano ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

La resolución de este balance de materia permite calcular la concentración de diclorometano sobre la superficie del catalizador, y por tanto, la existencia o no de gradientes de concentración y limitaciones en la velocidad de reacción por el transporte de materia. La concentración en la superficie y en la fase gas deben tener valores muy similares para que no exista la limitación por difusión externa. Para la resolución de esta ecuación es necesario conocer el valor del coeficiente de transporte (k_c). Éste se puede calcular a partir de correlaciones empíricas basadas en números adimensionales, en las que se relacionan los módulos de Sherwood, Reynolds y Schmidt. De este modo, el coeficiente de transporte se puede obtener a partir de la estimación del número de Sherwood, de acuerdo con la ecuación:

$$k_c = \frac{Sh \cdot D_m}{\varnothing_p} \quad [5.3]$$

donde D_m es la difusividad molecular del diclorometano en nitrógeno ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), \varnothing_p es el diámetro de partícula del catalizador (m), y Sh es el número de Sherwood. Para la estimación del número de Sherwood se utilizó la correlación de Frössling (Frössling, 1938), que resulta aplicable a los bajos valores de Re_p a los que se trabaja en este caso:

$$Sh = 2 + 0,552 \cdot Re_p^{0,53} \cdot Sc^{0,33} \quad [5.4]$$

$$Sh = 2 + 0,552 \cdot \left(\frac{G \cdot \varnothing_p}{\mu} \right)^{0,53} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho \cdot D_m} \right)^{0,33} \quad [5.5]$$

donde G es la densidad de flujo másico de gas ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), μ la viscosidad ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) y ρ la densidad del gas ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

En la Tabla 5.1 se recogen los datos utilizados para la estimación de k_c , así como los valores obtenidos para dicho coeficiente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 350 °C.

Tabla 5.1. Estimación del coeficiente de transferencia de materia, k_c .

	TEMPERATURA				
	200 °C	225 °C	250 °C	300 °C	350 °C
\varnothing_p (m)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
D_m ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$2,53 \cdot 10^{-5}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$3,24 \cdot 10^{-5}$	$3,74 \cdot 10^{-5}$
μ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,55 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$2,94 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$
ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$7,23 \cdot 10^{-1}$	$6,87 \cdot 10^{-1}$	$6,54 \cdot 10^{-1}$	$5,97 \cdot 10^{-1}$	$5,49 \cdot 10^{-1}$
G ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$6,59 \cdot 10^{-2}$	$6,59 \cdot 10^{-2}$	$6,59 \cdot 10^{-2}$	$6,59 \cdot 10^{-2}$	$6,59 \cdot 10^{-2}$
Re_p	1,29	1,25	1,20	1,12	1,05
Sc	1,53	1,52	1,52	1,52	1,53
Sh	2,73	2,71	2,70	2,67	2,65
k_c ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,126	0,137	0,149	0,173	0,198

Una vez estimado el valor de k_c , se determinaron la densidad de partícula (ρ_a) y la relación a_v . La primera se determinó experimentalmente mediante porosimetría de Hg, obteniéndose un valor medio de 1.100 kg.m^{-3} . Para el cálculo de a_v se supuso una geometría esférica de las partículas de catalizador, considerando un diámetro medio de 5.10^{-4} m , con lo que se obtuvo un valor de $12.000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$.

Para calcular la velocidad de desaparición de diclorometano en la superficie del catalizador ($-r_{DCM}$), se aplicó el método de las velocidades iniciales a partir de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F a bajos tiempos espaciales, en el intervalo de temperaturas estudiado. Los valores de velocidad obtenidos a las distintas temperaturas de operación, así como, la diferencia de concentraciones entre el seno de la fase fluida y la superficie del catalizador, calculada mediante la ecuación 5.2 se recogen en la Tabla 5.2

Tabla 5.2. Contribución de la difusión externa en la HDC de diclorometano.

TEMPERATURA	$C_{DCM}(\text{mol.m}^{-3})$	$-r_{DCM}(\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$C_{DCM}-C_{DCMs}(\text{mol.m}^{-3})$
200 °C	$2,63.10^{-2}$	$4,64.10^{-5}$	$3,37.10^{-5}$
225 °C	$2,50.10^{-2}$	$7,25.10^{-5}$	$4,84.10^{-5}$
250 °C	$2,38.10^{-2}$	$1,27.10^{-4}$	$7,81.10^{-5}$
300 °C	$2,17.10^{-2}$	$3,14.10^{-4}$	$1,66.10^{-4}$
350 °C	$1,99.10^{-2}$	$6,54.10^{-4}$	$3,02.10^{-4}$

Como se puede observar en la Tabla 5.2, el efecto de la limitación por difusión externa es prácticamente despreciable, puesto que la diferencia de concentración entre el seno del gas y la superficie del catalizador resulta prácticamente despreciable, lo que significa que la velocidad del proceso no se encuentra limitada por la transferencia de materia desde el fluido a la superficie del catalizador.

Estos resultados, se confirmaron experimentalmente, para lo que se realizaron una serie de ensayos en los que se modificó la velocidad de paso del gas a través del lecho catalítico entre $0,05$ y $0,2 \text{ m.s}^{-1}$, valores que corresponden a caudales de 50 y 200 mL.min^{-1} (c.n.), respectivamente. Dichos experimentos se realizaron empleando las condiciones experimentales recogidas en la Tabla 3.9 de esta Memoria, como

condiciones de partida, con el catalizador comercial E2F, tamizado entre 0,25 y 0,5 mm de tamaño de partícula. La Figura 5.1 muestra la conversión de diclorometano, así como, las concentraciones de los productos de reacción a la salida del reactor para cada uno de los caudales ensayados.

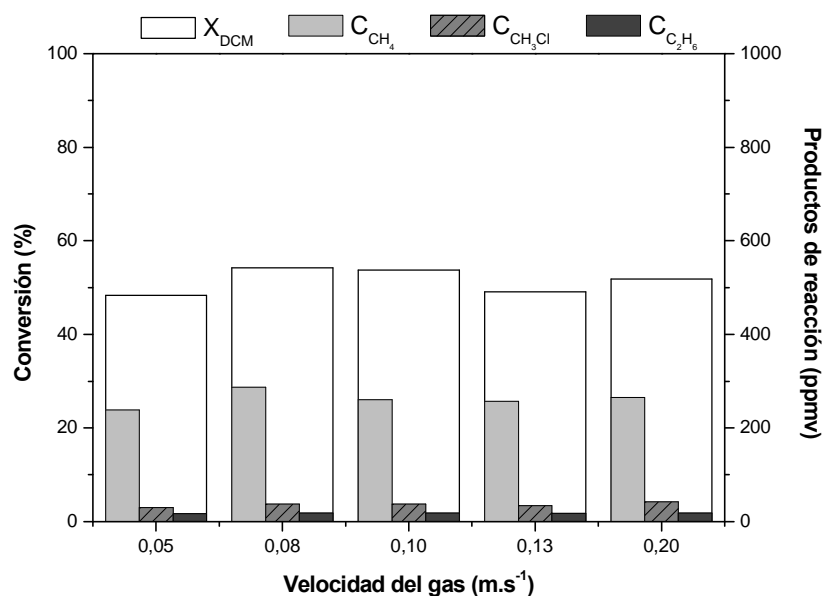


Figura 5.1. Efecto de la velocidad del gas en la HDC de DCM con el catalizador E2F
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$).

Como puede verse, la variación de la velocidad de paso del gas no produce variaciones significativas de la conversión, en el intervalo de caudales estudiado. Tampoco se observan diferencias significativas en la distribución de los distintos productos de reacción, siendo el metano el producto mayoritario, mientras que el etano y monoclorometano se detectaron en muy baja proporción.

Por lo tanto, cabe concluir que en las condiciones de operación empleadas, la difusión externa no representa una etapa limitante de la velocidad del proceso de hidrodecloración estudiado.

5.1.2. Estudio de la velocidad de difusión interna

Los catalizadores de Pd soportado en carbón activo presentan una elevada área superficial, aunque su área externa es relativamente pequeña, por lo que cabe suponer que una gran parte del proceso de hidrodecloración tendrá lugar en el interior de las

partículas. Por ello, resulta interesante analizar las posibles limitaciones debidas a la difusión del diclorometano en los poros del catalizador.

En esta sección se analiza la posible existencia de limitaciones debidas a la difusión interna. Para ello es necesario determinar la relación existente entre la velocidad de reacción en el interior de la partícula de catalizador y la observada en la superficie externa del mismo. Si ambas velocidades resultan similares se puede concluir que el proceso no se encuentra limitado por la difusión en el interior de los poros del catalizador. Esta relación de velocidades viene determinada por el denominado *factor de eficacia* (η), que para la reacción considerada puede definirse mediante la expresión:

$$\eta = \frac{\frac{1}{V_p} \int_{V_p} -r_{DCM} \cdot dV_p}{-r_{DCM_s}} \quad [5.6]$$

donde V_p es el volumen de la partícula de catalizador, y $-r_{DCM_s}$ corresponde a la velocidad en la superficie externa.

Suponiendo que las partículas de catalizador presentan una geometría esférica, la integral quedará:

$$\eta = \frac{3}{R_p^3} \frac{\int_0^{R_p} -r_{DCM} \cdot r^2 \cdot dr}{-r_{DCM_s}} \quad [5.7]$$

donde R_p corresponde al radio de la partícula de catalizador, y r a la posición dentro de la misma. El radio de partícula considerado para realizar los cálculos fue de $2,5 \cdot 10^{-4}$ m, que corresponde a un diámetro de partícula de $5 \cdot 10^{-4}$ m, el máximo dentro del intervalo de tamaño al que se tamizó el catalizador. Esto supone la situación más favorable para que la difusión interna pueda resultar limitante.

Para poder calcular el factor de eficacia es necesario conocer la velocidad de reacción en cada punto de la partícula, y por lo tanto, la variación de la concentración de diclorometano en función del radio. Para ello, se plantea un balance de materia en el interior de la partícula, considerando un elemento de volumen delimitado por dos esferas de radios r y $r+\Delta r$, tal y como se esquematiza en la Figura 5.2.

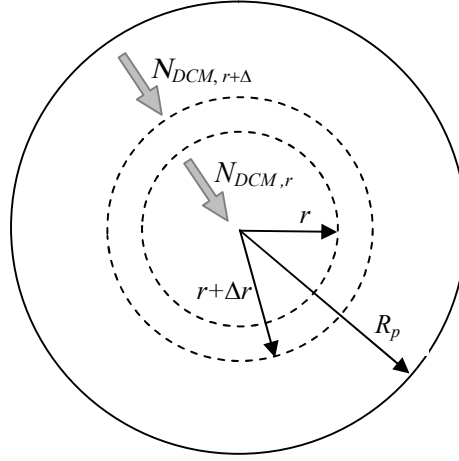


Figura 5.2. Planteamiento del balance de materia en el interior de una partícula de catalizador.

De acuerdo con dicho esquema, el balance de DCM en el elemento de volumen considerado puede expresarse mediante:

$$DCM_{entra} - DCM_{sale} - DCM_{transformado} = DCM_{acumulado} \quad [5.8]$$

En condiciones de estado estacionario, puede escribirse

$$N_{DCM,r} \cdot S_r + \phi - (-r_{DCM}) \cdot dW = N_{DCM,r+\Delta r} \cdot S_{r+\Delta r} + \phi \quad [5.9]$$

donde N_{DCM} representa la densidad de flujo molar de DCM, S corresponde a la superficie de la esfera, en la posición correspondiente y W es la masa de catalizador.

Expresando la masa de catalizador, así como, la superficie de entrada y salida de diclorometano, en función del radio, se obtiene la ecuación:

$$N_{DCM,r} \cdot 4\pi r^2 - N_{DCM,r+\Delta r} \cdot 4\pi (r + \Delta r)^2 = (-r_{DCM}) \cdot \rho_a \cdot (4\pi r^2 \Delta r) \quad [5.10]$$

donde ρ_a corresponde a la densidad aparente de las partículas de catalizador (E2F), cuyo valor (1100 kg.m^{-3}) se determinó experimentalmente.

Dividiendo la ecuación 5.10 por el volumen del elemento considerado ($4\pi r^2 \Delta r$), y reordenando los términos se obtiene:

$$-\frac{1}{r} \frac{(r^2 N_{DCM,r+\Delta r}) - (r^2 N_{DCM,r})}{\Delta r} = \rho_a (-r_{DCM}) \quad [5.11]$$

que cuando $\Delta r \rightarrow 0$, conduce a:

$$-\frac{1}{r} \frac{d(r^2 N_{DCM})}{dr} = \rho_a (-r_{DCM}) \quad [5.12]$$

a partir de la cual, empleando la ecuación de Fick para expresar N_{DCM} , se obtiene:

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_e \frac{dC_{DCM}}{dr} \right) = \rho_a (-r_{DCM}) \quad [5.13]$$

con las condiciones de contorno:

$$\text{Para } r = R_p \quad C_{DCM} = C_{DCMs}$$

$$\text{Para } r = 0 \quad \frac{dC_{DCM}}{dr} = 0$$

y donde D_e corresponde a la difusividad efectiva en el interior de la partícula de catalizador, la cual se obtiene a partir de la difusividad molecular del diclorometano en N_2 (D) considerando la porosidad de la partícula (ε) y el factor de tortuosidad (τ'):

$$D_e = D_m \frac{\varepsilon}{\tau'} \cong D \cdot \varepsilon^2 \quad [5.14]$$

La resolución de la ecuación diferencial 5.13 permite calcular la concentración de diclorometano en el interior de la partícula en función del radio, y por tanto, la velocidad de reacción en función de la posición. Para ello, se asumió que la velocidad de la reacción de hidrodecloración de diclorometano ($-r_{DCMs}$) puede definirse mediante una ecuación cinética de pseudo primer orden. Esta consideración permite realizar un cambio de variable introduciendo la definición del módulo adimensional de Thiele (Φ) (Smith, 1979):

$$\Phi = \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{k_i \cdot \rho_a}{D_e}} \quad [5.15]$$

donde k_i corresponde a la constante cinética aparente obtenida a partir del método de velocidades iniciales, suponiendo un primer orden para la desaparición de DCM.

Con esto, la resolución de la ecuación 5.13, conduce a la expresión:

$$C_{DCM} = C_{DCMs} \frac{\sinh\left(3\Phi \frac{r}{R_p}\right)}{\left(\frac{r}{R_p}\right) \sinh(3\Phi)} \quad [5.16]$$

que permite obtener el perfil de concentración en el interior de la partícula de catalizador.

Conociendo este perfil de concentraciones, es posible calcular la velocidad de reacción en cada punto, de manera que integrando a todo el volumen, se obtiene la velocidad de reacción para toda la partícula, que resulta:

$$-r_{DCM} = \frac{3}{R_p \cdot \rho_a} D_e \left(\frac{dC_{DCM}}{dr} \right)_{r=R_p} \quad [5.17]$$

Si esta expresión se sustituye en la ecuación 5.7, que define el factor de eficacia, se obtiene:

$$\eta = \frac{3D_e}{R_p \cdot \rho_a \cdot k_i \cdot C_{DCM}} \left(\frac{dC_{DCM}}{dr} \right)_{r=R_p} \quad [5.18]$$

Diferenciando la ecuación 5.16, evaluando la derivada para $r = R_p$ y sustituyendo en la ecuación 5.18, se obtiene:

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh 3\Phi} - \frac{1}{3\Phi} \right) \quad [5.19]$$

De este modo, es posible calcular el factor de eficacia a partir del módulo de Thiele, lo que permite determinar si el transporte intraparticular tiene un efecto importante sobre la velocidad del proceso de hidrodecloración estudiado. Los valores del módulo de Thiele, así como, los datos necesarios para su cálculo, y los factores de eficacia obtenidos para el intervalo de temperaturas entre 200 y 350 °C, se resumen en la Tabla 5.3.

Dado que en todo el intervalo de temperaturas estudiado, el factor de eficacia vale 1, se puede considerar que la difusión interna no constituye una etapa controlante en el proceso estudiado.

Tabla 5.3. Análisis de la difusión interna en la reacción de hidrodecloración de DCM con el catalizador E2F.

TEMPERATURA (°C)	$-r_{DCMs}$ (mol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)	C_{DCMs} (mol.m ⁻³)	k_i (m ³ .kg ⁻¹ .s ⁻¹)	R_p (m)	D_m (m ² .s ⁻¹)	ε	D_e (m ² .s ⁻¹)	ρ_a (kg.m ⁻³)	Φ	η
200	4,64.10 ⁻⁵	2,63.10 ⁻²	1,76.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	2,31.10 ⁻⁵	0,7	1,23.10 ⁻⁵	1100	3,31.10 ⁻²	0,999
225	7,25.10 ⁻⁵	2,50.10 ⁻²	2,90.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	2,53.10 ⁻⁵	0,7	1,35.10 ⁻⁵	1100	4,05.10 ⁻²	0,999
250	1,27.10 ⁻⁴	2,38.10 ⁻²	5,33.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	2,76.10 ⁻⁵	0,7	1,47.10 ⁻⁵	1100	5,26.10 ⁻²	0,998
300	3,14.10 ⁻⁴	2,17.10 ⁻²	1,45.10 ⁻²	2,5.10 ⁻⁴	3,24.10 ⁻⁵	0,7	1,72.10 ⁻⁵	1100	8,00.10 ⁻²	0,996
350	6,54.10 ⁻⁴	1,99.10 ⁻²	3,29.10 ⁻²	2,5.10 ⁻⁴	3,74.10 ⁻⁵	0,7	1,99.10 ⁻⁵	1100	1,12.10 ⁻²	0,993

Los valores de la constante cinética (k_i) recogidos en la Tabla 5.3 corresponden a los obtenidos a partir del método de las velocidades iniciales. Evidentemente, se trata de un parámetro global, asociado a la velocidad de reacción observada. Si en el proceso existieran limitaciones difusionales, este parámetro las englobaría. Sin embargo, utilizando estos datos experimentales se han obtenido valores del factor de eficacia próximos a 1, lo que indica que no existen limitaciones por difusión interna (Tabla 5.3) en las condiciones ensayadas.

Si se hubiese determinado la existencia de limitaciones por difusión interna sería necesario obtener una constante cinética libre de ellas, lo que obligaría a trabajar con partículas de catalizador de diámetro menor, con los consiguientes problemas de operación en el reactor.

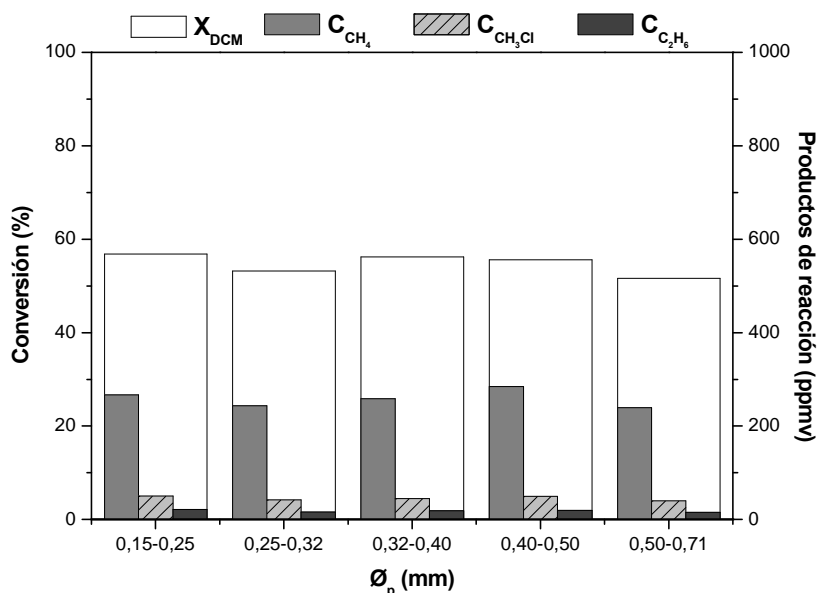


Figura 5.3. Efecto del tamaño de partícula del catalizador E2F en la HDC de DCM
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{DCM0} = 1000\text{ ppmv}$, $H_2/DCM = 100$).

Se puede observar que la conversión de diclorometano no se ve afectada por el tamaño de partícula del catalizador, en el intervalo considerado ($1,5 \cdot 10^{-4}$ - $7 \cdot 10^{-4}\text{ m}$). Así mismo, la distribución de los productos de reacción resulta muy similar en los diferentes ensayos, obteniéndose, en todos los casos, metano como producto principal, y etano y monoclorometano en mucha menor cantidad.

Por tanto, en base a los resultados expuestos, puede concluirse que la difusión interna no constituye una etapa limitante del proceso de hidrodecloración estudiado.

5.2. MODELO CINÉTICO

El estudio cinético de la hidrodecloración catalítica de diclorometano con catalizadores de Pd/CA, se llevó a cabo a partir de datos integrales obtenidos en un reactor de lecho fijo. Para poder plantear un modelo cinético que describa adecuadamente el proceso es necesario conocer la posible contribución de la reacción en fase homogénea, para lo que se realizaron diversos ensayos en ausencia de catalizador. Los resultados obtenidos no mostraron conversiones apreciables de diclorometano, y tampoco se detectó ningún producto de reacción, lo que permite considerar despreciable la reacción en fase homogénea. Estos resultados concuerdan con los mostrados en la Figura 5.1, en la que no se aprecia disminución alguna de la conversión alcanzada dentro del reactor al aumentar el caudal de gas, a pesar de que con ello se reduce el tiempo de residencia del diclorometano en el reactor.

Tabla 5.4. Conversión de DCM a distintos tiempos espaciales y temperaturas, para una relación molar H_2 /DCM 100.

τ (kg.h.mol ⁻¹)	CONVERSIÓN DE DICLOROMETANO				
	200 °C	225 °C	250 °C	300 °C	350 °C
0,2	0,063	0,071	0,135	0,226	0,471
0,4	0,052	0,095	0,161	---	0,414
0,8	0,073	0,200	0,311	0,453	0,605
1,1	0,142	0,228	0,378	0,618	0,798
1,7	0,183	0,386	0,543	0,814	0,926
2,9	0,248	---	0,571	0,888	0,999
3,5	---	---	0,722	---	---
4,5	0,286	0,544	---	0,991	0,999
5,0	---	---	0,776	---	---
6,4	---	---	0,784	0,971	0,999
6,6	0,317	0,584	---	---	---

Tabla 5.5. Conversión de DCM a distintos tiempos espaciales y temperaturas, para una relación molar H_2/DCM 400.

τ (kg.h.mol ⁻¹)	CONVERSIÓN DE DICLOROMETANO				
	200 °C	225 °C	250 °C	300 °C	350 °C
0,2	0,070	0,093	0,156	0,308	0,589
0,4	0,083	0,107	0,191	---	0,520
0,8	0,108	0,237	0,379	0,538	0,677
1,1	0,212	0,282	0,452	0,721	0,852
1,7	0,236	0,474	0,639	0,899	0,958
2,9	0,318	---	---	0,959	0,999
3,5	---	---	0,825	---	---
4,5	0,441	0,647	---	0,999	0,999
5,0	---	---	---	---	---
6,4	---	---	0,895	0,995	0,999
6,6	0,442	0,691	---	---	---

Como se analizó previamente, en las condiciones de operación elegidas para este estudio, puede asumirse que el proceso tiene lugar en un régimen de control químico. En las Tablas 5.4 y 5.5 se recogen los resultados de conversión de diclorometano (x_{DCM}) obtenidos con el catalizador comercial E2F, al variar el tiempo espacial (τ) a dos relaciones molares H_2/DCM (100 y 400), para las cinco temperaturas de operación estudiadas (200, 225, 250, 300 y 350°C). En todos los ensayos realizados se alimentó al reactor una corriente de 1000 ppmv de diclorometano ($4,5 \cdot 10^{-5}$ moles.L⁻¹, c.n.) diluido en nitrógeno.

En la Figura 5.4 se representan, a modo de ejemplo, los datos de conversión de DCM obtenidos a distintos tiempos espaciales cuando se trabaja a una temperatura de 250 °C y una relación molar H_2/DCM 100. La forma de la curva sugiere una cinética compleja.

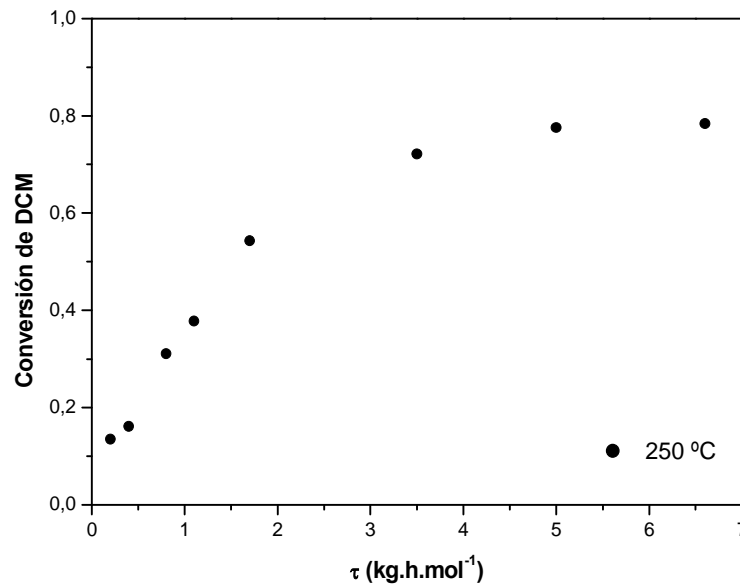


Figura 5.4. Evolución de la conversión de DCM con el tiempo espacial
($T = 250\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

5.2.1. Obtención de la energía de activación aparente a partir de las velocidades iniciales

Tratándose, en principio, de una cinética compleja, con el fin de obtener un valor de referencia de la energía de activación del proceso, se utilizó el método de las velocidades iniciales para el tratamiento de los resultados experimentales. Este método supone una velocidad de reacción inicial $(-r_A)_0$ constante a lo largo de todo el lecho, asumiendo que los datos cinéticos obtenidos son de tipo diferencial. Esta consideración únicamente resulta válida cuando se trabaja con alturas de lecho catalítico muy pequeñas, lo que supone tiempos espaciales bajos, o bien, cuando los valores de conversión de diclorometano son lo suficientemente bajos como para asumir que la concentración del mismo varía muy poco entre la entrada y la salida del reactor.

En estas condiciones, el balance de materia en un lecho fijo, puede reducirse a la expresión:

$$\tau = \frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \approx \frac{I}{(-r_A)} \cdot x_A \quad [5.20]$$

De esta forma, las velocidades iniciales de reacción $(-r_{\text{DCM}})_0$, se obtuvieron de las pendientes de las rectas resultantes de representar la conversión de DCM frente al

tiempo espacial a cada una de las temperaturas de operación. Para ello, se consideraron únicamente los resultados experimentales en los que se puede asumir una relación lineal entre el tiempo espacial y la conversión, es decir, aquellos en los que el τ y la conversión son suficientemente bajos. Los valores de velocidad inicial obtenidos para las dos relaciones molares de H_2/DCM estudiadas (100 y 400), se recogen en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Velocidades iniciales de reacción para las relaciones de H_2/DCM estudiadas.

TEMPERATURA	$(-r_{DCM})_0$ (mol.h ⁻¹ .kg ⁻¹)	
	H_2/DCM 100	H_2/DCM 400
200 °C	0,17	0,35
225 °C	0,26	0,47
250 °C	0,46	0,78
300 °C	1,13	1,54
350 °C	2,36	2,95

Como puede verse, la velocidad inicial de reacción obtenida depende, además de la temperatura, de la relación molar H_2/DCM . Puede expresarse como:

$$(-r_{DCM})_0 = \left(k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \right) \cdot f(C_{DCM}, C_{H_2}) \quad [5.21]$$

La función que relaciona las concentraciones de los reactivos con la velocidad inicial de reacción, puede tomarse constante para cada una de las relaciones H_2/DCM estudiadas, ya que en todos los ensayos realizados, la corriente de entrada al reactor tenía la misma composición. De este modo, dicha función puede englobarse en el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, con lo que queda:

$$\ln(-r_{DCM})_0 = \ln k_0' + \left(\frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) \quad [5.22]$$

expresión que permite calcular la energía de activación aparente del proceso para cada una de las relaciones H_2/DCM estudiadas. La Figura 5.5 muestra las correspondientes representaciones gráficas.

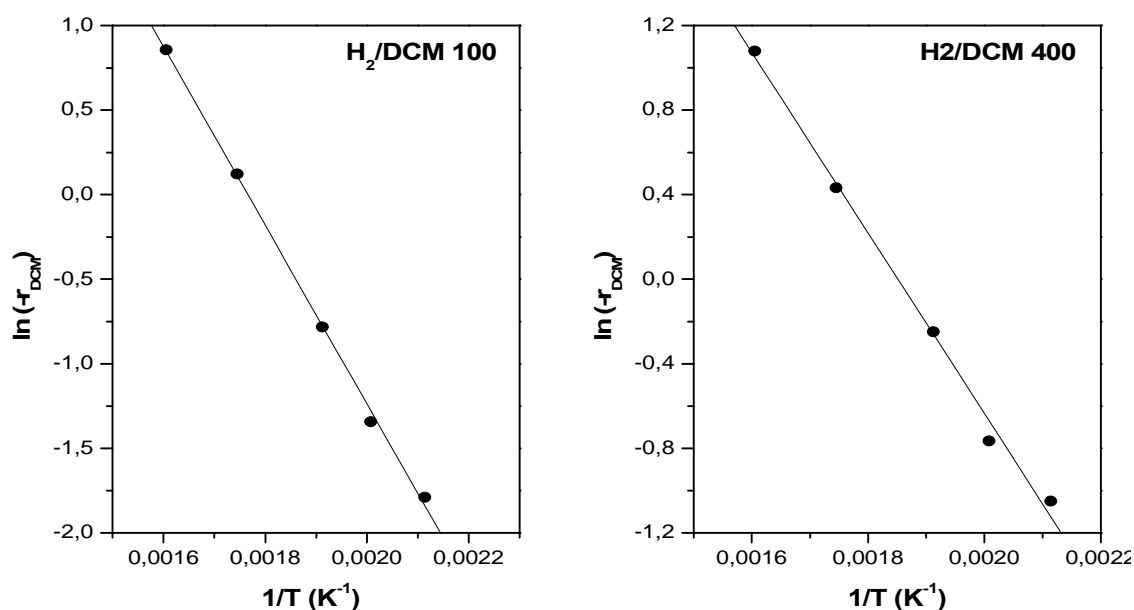


Figura 5.5. $\ln(-r_{DCM})_0$ frente a $1/T$ para las dos relaciones molares H_2/DCM ensayadas.

Los valores de E_a obtenidos a partir de esta representación se recogen en la Tabla 5.7. Como se puede observar, dichos valores parecen afectados por la relación molar H_2/DCM , de forma que al cuadruplicarse ésta disminuye la energía de activación aparente en torno a un 20 %.

Tabla 5.7. Energía de activación aparente.

Relación H_2/DCM	E_a (kJ.mol ⁻¹)	r^2
100	43,9	0,999
400	35,5	0,997

Los valores de energía de activación recogidos en la Tabla 5.7, son similares a los obtenidos por otros autores para este proceso cuando se tratan los datos experimentales de acuerdo con una cinética de pseudo-primer orden. López et al. (2003), trabajando con catalizadores de Pd/Al_2O_3 , obtuvieron energías de activación de 41,1 kJ.mol⁻¹.

Los datos experimentales mostrados en este estudio (Tablas 5.4 y 5.5) son datos integrales obtenidos en un reactor de lecho fijo, por lo que su análisis riguroso exige la integración analítica de la ecuación resultante del balance de materia en el reactor, tras

la sustitución de la velocidad de reacción por su correspondiente expresión en función de la conversión. A continuación se detalla el estudio realizado para la obtención de los parámetros cinéticos de la hidrodecloración de DCM en presencia del catalizador E2F.

5.2.2. Ecuación cinética de pseudo-primer orden

Lopez. et al. (2003) en la única referencia bibliográfica encontrada, relativa a la cinética de hidrodecloración en fase gas de diclorometano utilizan una ecuación de pseudo-primer orden para describir la velocidad de reacción. Para analizar la validez de este modelo, en nuestro caso, hemos aplicado el mismo al tratamiento de los datos experimentales de las Tablas 5.4 y 5.5. Del balance de materia en el reactor de lecho fijo se obtiene, en este caso:

$$\tau = \int_0^{x_A} \frac{dx_{DCM}}{k \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_{DCM})} \quad [5.23]$$

en la que la concentración de H_2 está englobada en la constante de velocidad aparente, k .

Integrando la ecuación 5.23 se obtiene:

$$\tau = \frac{I}{k \cdot C_{DCM0}} \cdot \ln \left[\frac{I}{I - x_{DCM}} \right] \quad [5.24]$$

Por lo tanto, si el proceso puede ser descrito por una ecuación cinética de pseudo-primer orden, la representación de τ frente a $\ln(1/(1-x_{DCM}))$, debe proporcionar una recta cuya pendiente (k') corresponde a $I/k \cdot C_{DCM0}$. La Figura 5.6 muestra los ajustes de los datos experimentales de las Tablas 5.4 y 5.5. La Tabla 5.8 recoge los valores de los parámetros de ajuste y el coeficiente de correlación, en cada caso.

Como puede verse, el modelo de pseudo-primer orden no describe, de forma general, la velocidad del proceso, especialmente a elevados tiempos espaciales. Dicho modelo permite, sin embargo, ajustar francamente bien los valores de conversión obtenidos a bajos tiempos espaciales ($< 2 \text{ kg.h.mol}^{-1}$), condiciones empleadas por Lopez et al. (2003).

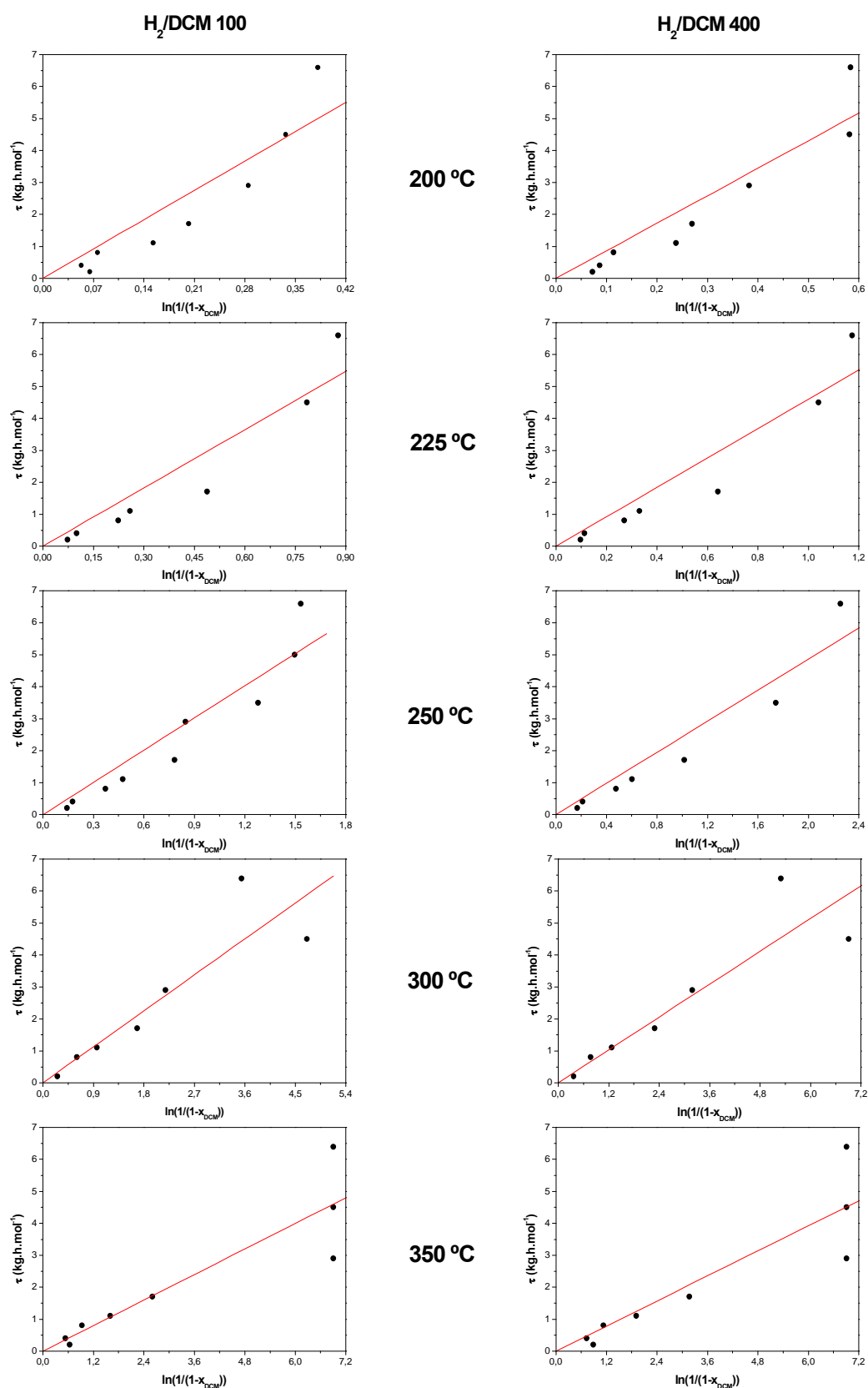


Figura 5.6. Ajuste de la ecuación cinética de pseudo-primer orden a los datos experimentales de las Tablas 5.4 y 5.5.

Tabla 5.8. Ajustes a la ecuación cinética de pseudo-primer orden.

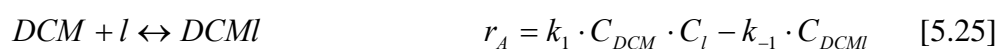
T (°C)	H ₂ /DCM 100			H ₂ /DCM 400		
	k' (kg.h.mol ⁻¹)	k (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	r^2	k' (kg.h.mol ⁻¹)	k (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	r^2
200 °C	13,1	1,70.10 ³	0,900	8,61	2,58.10 ³	0,912
225 °C	6,08	3,66.10 ³	0,923	4,60	4,83.10 ³	0,927
250 °C	3,36	6,62.10 ³	0,919	2,43	9,14.10 ³	0,937
300 °C	1,25	1,78.10 ⁴	0,800	0,903	2,46.10 ⁴	0,815
350 °C	0,666	3,34.10 ⁴	0,817	0,653	3,40.10 ⁴	0,814

5.2.3. Ecuación cinética de Langmuir- Hinshelwood-Hougen-Watson

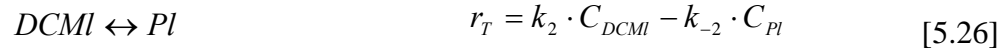
Aunque, de acuerdo con los resultados del apartado anterior, una ecuación cinética de pseudo-primer orden no describe adecuadamente la conversión de diclorometano en el proceso de hidrodecloración para todas las condiciones de operación estudiadas, sí ajusta bien los resultados experimentales a bajos tiempos espaciales. Esta situación es típica de sistemas que pueden ser descritos de acuerdo a modelos cinéticos de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), aplicados frecuentemente para el tratamiento de datos cinéticos de reacciones catalizadas por sólidos.

Como se ha visto en el Capítulo 5.1, se puede considerar que las etapas de transferencia de materia son muy rápidas frente a las etapas químicas del proceso, y en el caso más sencillo, en el que el mecanismo de reacción considera la existencia de un único tipo de centro activo, se puede obtener una expresión de la velocidad de reacción basada en tres etapas secuenciales:

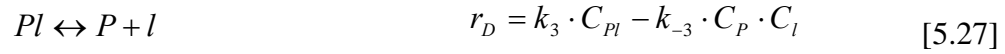
- Adsorción de diclorometano sobre el centro activo superficial (l) para dar lugar a la especie adsorbida ($DCMl$):



- Transformación química del diclorometano que da como resultado el producto adsorbido sobre el centro activo (Pl):



- Desorción del producto (P) liberando de nuevo el centro activo:

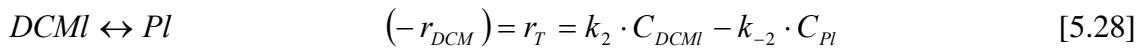


Cada una de estas etapas se considera elemental y se asume que las tres tienen lugar en serie, de manera que la etapa más lenta será la controlante, mientras que las etapas más rápidas pueden considerarse en equilibrio (hipótesis de estado pseudo-estacionario). De este modo el mecanismo propuesto conduce a diferentes ecuaciones cinéticas en función de cuál sea la etapa controlante.

La obtención de las distintas ecuaciones cinéticas, así como su ajuste a los datos experimentales obtenidos en la hidrodechloración de diclorometano en fase gas con el catalizador comercial E2F, se recogen en los apartados siguientes de esta Memoria.

5.2.3.1 Modelo de LHHW con la reacción química como etapa controlante

Cuando la reacción química es la etapa más lenta del proceso, la velocidad global resultante será igual a la velocidad de dicha etapa:



Suponiendo que la reacción se encuentra desplazada hacia los productos de reacción ($DCMI \rightarrow Pl$), el término correspondiente a la reacción inversa puede considerarse despreciable. De este modo, la velocidad global puede describirse por:



Por otra parte, las etapas de adsorción de DCM y desorción de productos, relativamente más rápidas, se consideran en equilibrio (hipótesis de estado pseudo-estacionario), quedando descritas por las correspondientes ecuaciones de equilibrio:

$$DCM + l \leftrightarrow DCMl \quad k_1 \cdot C_{DCM} \cdot C_l = k_{-1} \cdot C_{DCMl} ; \quad K_A = \frac{C_{DCMl}}{C_{DCM} \cdot C_l} \quad [5.30]$$

$$Pl \leftrightarrow P + l \quad k_3 \cdot C_{Pl} = k_{-3} \cdot C_P \cdot C_l ; \quad \frac{1}{K_D} = K'_D = \frac{C_{Pl}}{C_P \cdot C_l} \quad [5.31]$$

La velocidad de reacción ha de expresarse únicamente en función de las concentraciones de reactivos y productos en la fase gas, ya que éstas pueden cuantificarse fácilmente, mientras que las concentraciones de las especies adsorbidas y de centros activos libres (C_l) no pueden determinarse de forma directa.

Para eliminar las concentraciones de especies adsorbidas en la ecuación de velocidad (ecuación 5.29), es necesario realizar un balance de centros activos en la superficie del catalizador. El número total de centros activos (L), será la suma de los libres más los ocupados por las especies adsorbidas:

$$[L] = C_l + C_{DCMl} + C_{Pl} \quad [5.32]$$

Las concentraciones de las especies adsorbidas C_{DCMl} y C_{Pl} se pueden despejar de las ecuaciones 5.30 y 5.31,

$$C_{DCMl} = K_A \cdot C_{DCM} \cdot C_l \quad [5.33]$$

$$C_{Pl} = K'_D \cdot C_P \cdot C_l \quad [5.34]$$

y sustituyendo en la ecuación 5.32 se llega a la 5.35, a partir de la que se puede despejar la concentración de centros activos libres en función de la concentración total de centros activos (ecuación 5.36):

$$[L] = C_l + K_A \cdot C_{DCM} \cdot C_l + K'_D \cdot C_P \cdot C_l \quad [5.35]$$

$$C_l = \frac{[L]}{1 + K_A \cdot C_{DCM} + K'_D \cdot C_P} \quad [5.36]$$

Sustituyendo la expresión de C_l en la ecuación 5.33 se obtiene la concentración de diclorometano adsorbida:

$$C_{DCMl} = K_A \cdot C_{DCM} \cdot \left(\frac{[L]}{1 + K_A \cdot C_{DCM} + K'_D \cdot C_P} \right) \quad [5.37]$$

De este modo, la ecuación de velocidad de reacción cuando la etapa controlante es la reacción química queda:

$$(-r_{DCM}) = k_2 \cdot C_{DCM} = k_2 \cdot \left(\frac{K_A \cdot C_{DCM} \cdot [L]}{1 + K_A \cdot C_{DCM} + K'_D \cdot C_P} \right) \quad [5.38]$$

Esta expresión puede simplificarse, agrupando el producto $k_2 \cdot K_A \cdot [L]$ como la constante k_r , de forma que se llega finalmente a la siguiente expresión mecanística:

$$(-r_{DCM}) = \frac{k_r \cdot C_{DCM}}{1 + K_A \cdot C_{DCM} + K'_D \cdot C_P} \quad [5.39]$$

Sustituyendo la expresión de velocidad de reacción obtenida, en el balance de materia en el reactor, y expresando las concentraciones de reactivo y producto en función de la conversión de diclorometano, se obtiene la ecuación:

$$\frac{dx_{DCM}}{d\tau} = \frac{k_r \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_{DCM})}{1 + K_A \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_{DCM}) + K'_D \cdot C_{DCM0} \cdot x_{DCM}} \quad [5.40]$$

Los datos experimentales de las Tablas 5.4 y 5.5 se ajustaron a la ecuación 5.40. Dicho ajuste se realizó mediante el programa Scientist 3.0, de Micromath. Este programa permite la utilización directa de la ecuación diferencial, y realiza un ajuste no lineal de los datos de conversión mediante una minimización de la suma de los residuos al cuadrado. Los ajustes obtenidos se representan en la Figura 5.7.

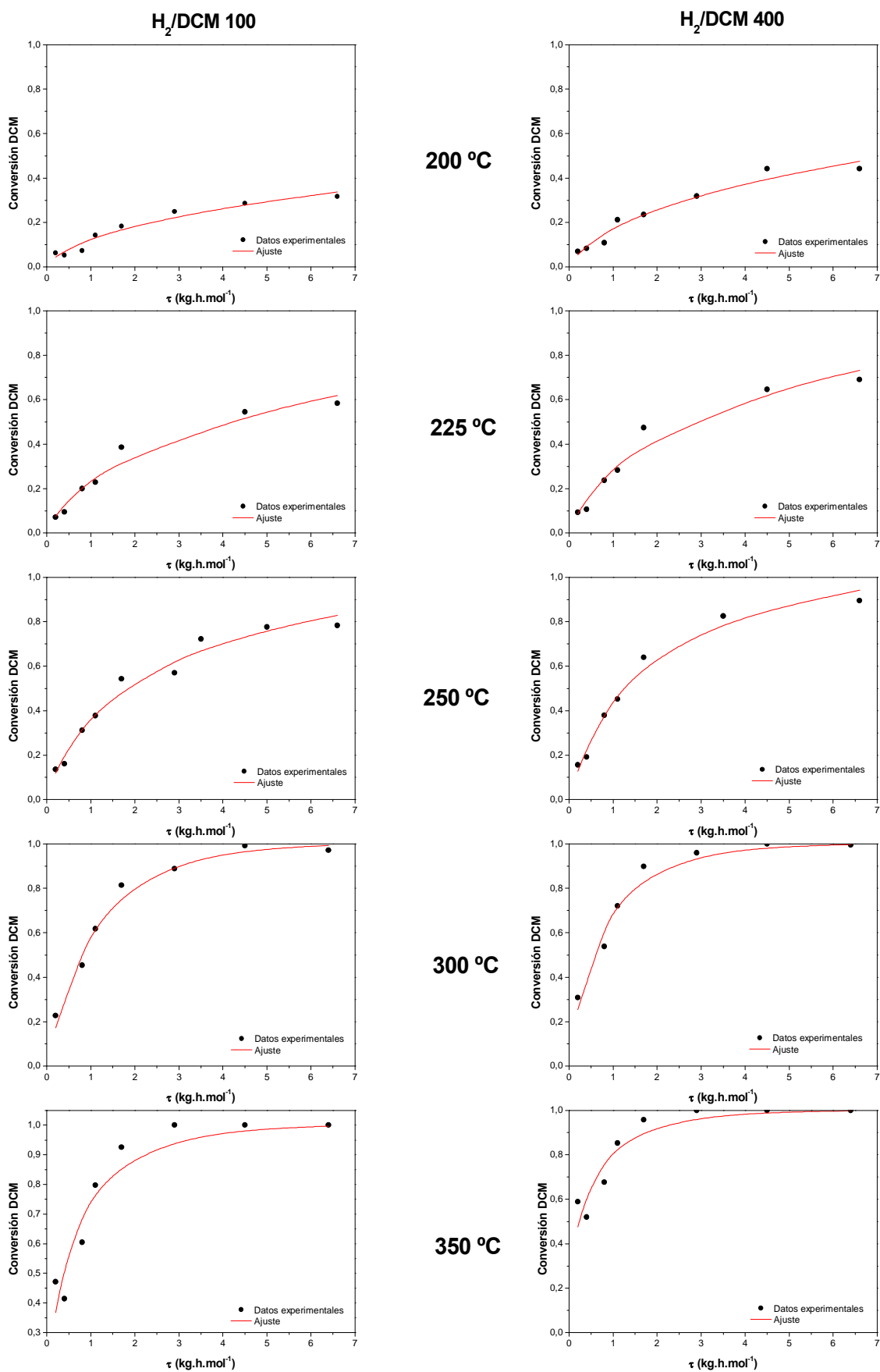


Figura 5.7. Ajuste del modelo de LHHW con la reacción química como etapa controlante a los datos experimentales.

Como puede verse, la concordancia entre los valores experimentales y calculados es, en general, buena, en todas las condiciones de operación ensayadas. Sin embargo, los valores de las constantes obtenidos de este ajuste carecen de sentido físico, ya que, como se muestra en las Tablas 5.9 y 5.10, algunos de ellos son negativos y su variación con la temperatura no resulta coherente, por lo que se puede concluir que este modelo no puede considerarse basado en un mecanismo de reacción real, si bien es cierto que puede aplicarse como una ecuación matemática de ajuste de datos experimentales para el diseño del reactor químico y la predicción de los valores de conversión alcanzables en función de las condiciones de trabajo.

En las Tablas 5.9 y 5.10 se recogen el coeficiente de correlación (r^2) y la suma de los residuos al cuadrado ($\Sigma\chi^2$) obtenidos para cada uno de los ajustes. No se observan variaciones importantes en la bondad del ajuste cuando se trabaja a relaciones molares de H_2/DCM de 100 o 400, obteniéndose valores de r^2 y $\Sigma\chi^2$ muy similares en ambos casos. En todas las condiciones de operación consideradas los valores de r^2 resultan muy próximos a 1, lo que indica que el ajuste del modelo propuesto a los datos experimentales es francamente bueno. Teniendo en cuenta que en los distintos ajustes se utilizaron entre 7 y 9 datos experimentales con valores de conversión que oscilan entre 0 y 1, la suma de residuos al cuadrado es relativamente pequeña en todos los casos, alcanzando su valor máximo ($\sim 0,04$) para el ajuste correspondiente a 350 °C, con las dos relaciones H_2/DCM ensayadas.

Tabla 5.9. Parámetros obtenidos del ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de LHHW con la reacción química como etapa controlante (H_2/DCM 100).

T (°C)	k_r (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K_A (L.mol ⁻¹)	K'_D (L.mol ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2$
200 °C	503,28	-20.513	16.202	0,989	0,003
225 °C	9.437,9	-1.927,8	121.690	0,992	0,007
250 °C	1.107,1	-20.512	-15.464	0,995	0,012
300 °C	9.155,0	-12.532	-9.851,3	0,998	0,010
350 °C	33.054	-14.779	22.219	0,993	0,037

Tabla 5.10. Parámetros obtenidos del ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético de LHHW con la reacción química como etapa controlante (H_2/DCM 400).

T (°C)	k_r (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K_A (L.mol ⁻¹)	K'_D (L.mol ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2$
200 °C	3.812,2	-11340	95.889	0,990	0,006
225 °C	13.669	4.073,4	99.258	0,991	0,011
250 °C	14.144	-2.478,1	17.252	0,997	0,006
300 °C	29.157	-4.341,0	12.621	0,997	0,014
350 °C	45.656	-21.897	31.353	0,994	0,034

5.2.3.2. Modelo de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante

En este caso, la velocidad de reacción global se describe mediante la ecuación 5.41, por ser la adsorción de diclorometano la etapa más lenta del proceso. Como en el caso anterior se asume que el resto de los procesos elementales se encuentran en equilibrio (ecuaciones 5.42 y 5.43).

$$DCM + l \leftrightarrow DCMl \quad (-r_{DCM}) = r_A = k_1 \cdot C_{DCM} \cdot C_l - k_{-1} \cdot C_{DCMl} \quad [5.41]$$

$$DCMl \leftrightarrow Pl \quad k_2 \cdot C_{DCMl} = k_{-2} \cdot C_{Pl} ; \quad K_T = \frac{C_{Pl}}{C_{DCMl}} \quad [5.42]$$

$$Pl \leftrightarrow P + l \quad k_3 \cdot C_{Pl} = k_{-3} \cdot C_P \cdot C_l ; \quad \frac{1}{K_D} = K'_D = \frac{C_{Pl}}{C_P \cdot C_l} \quad [5.43]$$

Suponiendo que la adsorción de diclorometano se encuentra desplazada hacia la especie adsorbida ($DCM + l \rightarrow DCMl$), la velocidad del proceso de desorción puede considerarse despreciable, por lo que en este caso la velocidad global puede describirse por la ecuación:

$$(-r_{DCM}) = k_1 \cdot C_{DCM} \cdot C_l \quad [5.44]$$

El procedimiento para la obtención de la ecuación cinética correspondiente a este mecanismo es similar al empleado en los apartados anteriores. El balance de centros activos junto con las ecuaciones 5.42 y 5.43 permite expresar la concentración

de centros activos libres en función de las concentraciones de reactivo o producto presentes en la fase gas según:

$$C_l = \frac{[L]}{1 + \frac{K'_D}{K_T} \cdot C_P + K'_D \cdot C_P} \quad [5.45]$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación 5.44, se obtiene la velocidad de reacción global:

$$(-r_{DCM}) = \frac{k_1 \cdot C_{DCM} \cdot [L]}{1 + \frac{K'_D}{K_T} \cdot C_P + K'_D \cdot C_P} = \frac{k_1 \cdot C_{DCM} \cdot [L]}{1 + \left(\frac{K'_D}{K_T} + K'_D \right) \cdot C_P} \quad [5.46]$$

Esta expresión puede simplificarse agrupando, por un lado, el producto $k_1 \cdot [L]$ al que se denominó k_A , y por otro, el término $\left(\frac{K'_D}{K_T} + K'_D \right)$, que en este caso se denominó K_S . De este modo, se obtiene:

$$(-r_{DCM}) = \frac{k_A \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_{DCM})}{1 + K_S \cdot C_{DCM0} \cdot x_{DCM}} \quad [5.47]$$

Sustituyendo esta expresión en el balance de materia del reactor de lecho fijo, se obtiene la ecuación diferencial que relaciona conversión de DCM y tiempo espacial, a la que pueden ajustarse los datos experimentales de las Tablas 5.4 y 5.5.

$$\frac{dx_{DCM}}{d\tau} = \frac{k_A \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_{DCM})}{1 + K_S \cdot C_{DCM0} \cdot x_{DCM}} \quad [5.48]$$

Los resultados del ajuste se muestran en la Figura 5.8 y en las Tablas 5.11 y 5.12.

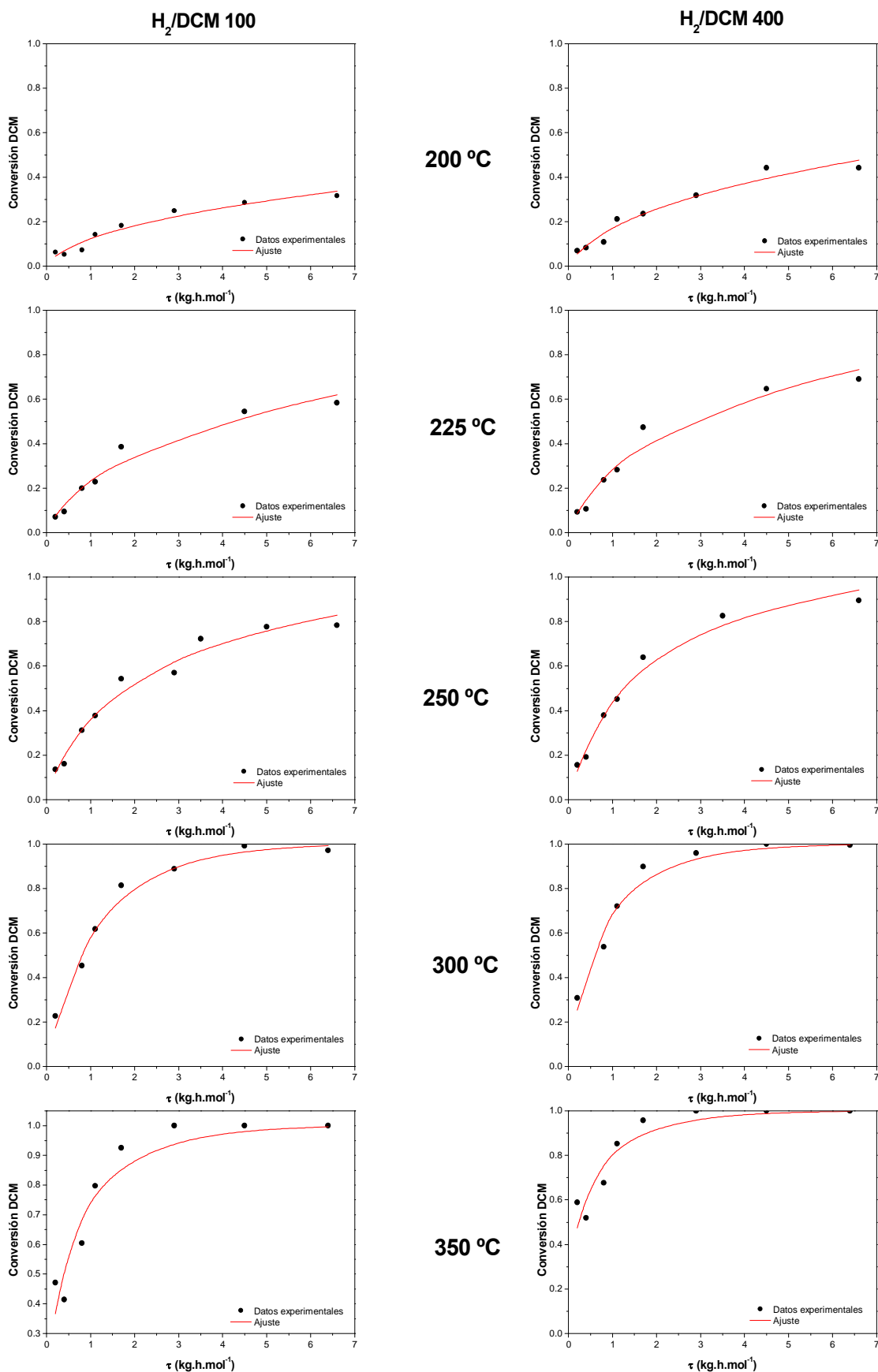


Figura 5.8. Ajustes del modelo de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante a los datos experimentales.

Tabla 5.11. Resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante (H_2/DCM 100).

T (°C)	k_A (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K_S (L.mol ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2$
200 °C	7.625,2	557.780	0,989	0,003
225 °C	10.357	136.000	0,992	0,007
250 °C	16.609	75.784	0,995	0,012
300 °C	21.314	6.269	0,998	0,010
350 °C	100.010	111.490	0,993	0,037

Tabla 5.12. Resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante (H_2/DCM 400).

T (°C)	k_A (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K_S (L.mol ⁻¹)	r^2	$\Sigma\chi^2$
200 °C	7.846,7	2,20.10 ⁵	0,990	0,006
225 °C	11.508	80.054	0,991	0,011
250 °C	15.926	22.141	0,997	0,006
300 °C	36.335	21.154	0,997	0,014
350 °C	9,09.10 ⁶	1,07.10 ⁷	0,994	0,034

Al comparar los resultados recogidos en las Tablas 5.11 y 5.12 con los mostrados anteriormente en las Tablas 5.9 y 5.10, se observa que para cada relación H_2/DCM utilizada, los valores de r^2 y $\Sigma\chi^2$ obtenidos a las distintas temperaturas de operación resultan muy similares. Aunque ambos modelos muestran la misma validez para reproducir los datos experimentales, los valores de las constantes obtenidos con el modelo de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante resultan coherentes y permiten la descripción física del sistema mediante el mecanismo de reacción propuesto.

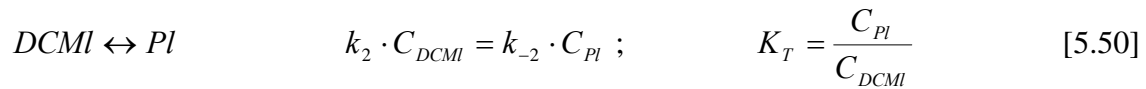
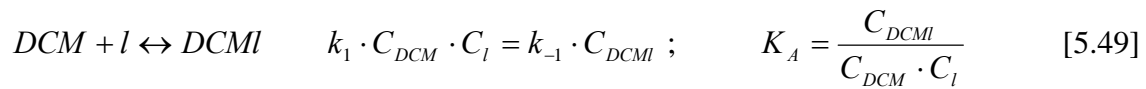
El parámetro k_A engloba la constante cinética del proceso y la concentración total de centros activos del catalizador, y su valor aumenta con la temperatura de reacción. Por su parte, K_S agrupa constantes correspondientes a los equilibrios de

adsorción de las distintas etapas del mecanismo considerado, por lo que su relación con la temperatura es compleja, no pudiéndose establecer una tendencia clara a partir de los resultados obtenidos.

Los valores de k_A obtenidos apenas se ven afectados por la relación H_2/DCM , a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas elevadas (350 °C) el aumento de la concentración de hidrógeno en el reactor da lugar a un incremento considerable de la constante cinética.

5.2.3.3. Modelo de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante

Aunque son escasos los estudios donde la etapa más lenta es la desorción de los productos, para completar el estudio cinético de la hidrodecloración de DCM se ha considerado también esta situación. En este caso, las etapas de adsorción y transformación de DCM se consideran en equilibrio (ecuaciones 5.49 y 5.50), mientras que la de desorción de productos se supone desplazada hacia las especies desorbidas. Así, la velocidad de reacción global se describe de acuerdo a la ecuación 5.51:



A partir del balance de centros activos y las ecuaciones 5.50 y 5.51 puede expresarse la concentración de producto adsorbido en función de la de reactivo en la fase gas:

$$C_{Pl} = \frac{K_T \cdot K_A \cdot C_{DCM} \cdot [L]}{1 + K_A \cdot C_{DCM} + K_T \cdot K_A \cdot C_{DCM}} \quad [5.52]$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de la velocidad global (ecuación 5.51), se obtiene:

$$(-r_{DCM}) = \frac{k_3 \cdot K_T \cdot K_A \cdot C_{DCM} \cdot [L]}{1 + K_A \cdot C_{DCM} + K_T \cdot K_A \cdot C_{DCM}} \quad [5.53]$$

La ecuación cinética obtenida mantiene la estructura de las anteriores, pero la concentración de producto no aparece en el denominador. Agrupando las constantes y expresando la concentración de DCM en función de la conversión, se obtiene la ecuación 5.54, donde la constante k_d engloba el producto ($k_3 \cdot K_T \cdot K_A[L]$ y K_Z corresponde a la suma ($K_A + K_T \cdot K_A$):

$$(-r_{DCM}) = \frac{k_d \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_{DCM})}{1 + K_Z \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_{DCM})} \quad [5.54]$$

Sustituyendo la ecuación de la velocidad global obtenida en el balance de materia en el reactor de lecho fijo se obtiene:

$$\frac{dx_{DCM}}{d\tau} = \frac{k_d \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_{DCM})}{1 + K_Z \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_{DCM})} \quad [5.55]$$

En la Figura 5.9 y en las Tablas 5.13 y 5.14 se muestran los ajustes realizados con este modelo a los datos experimentales de las Tablas 5.4 y 5.5.

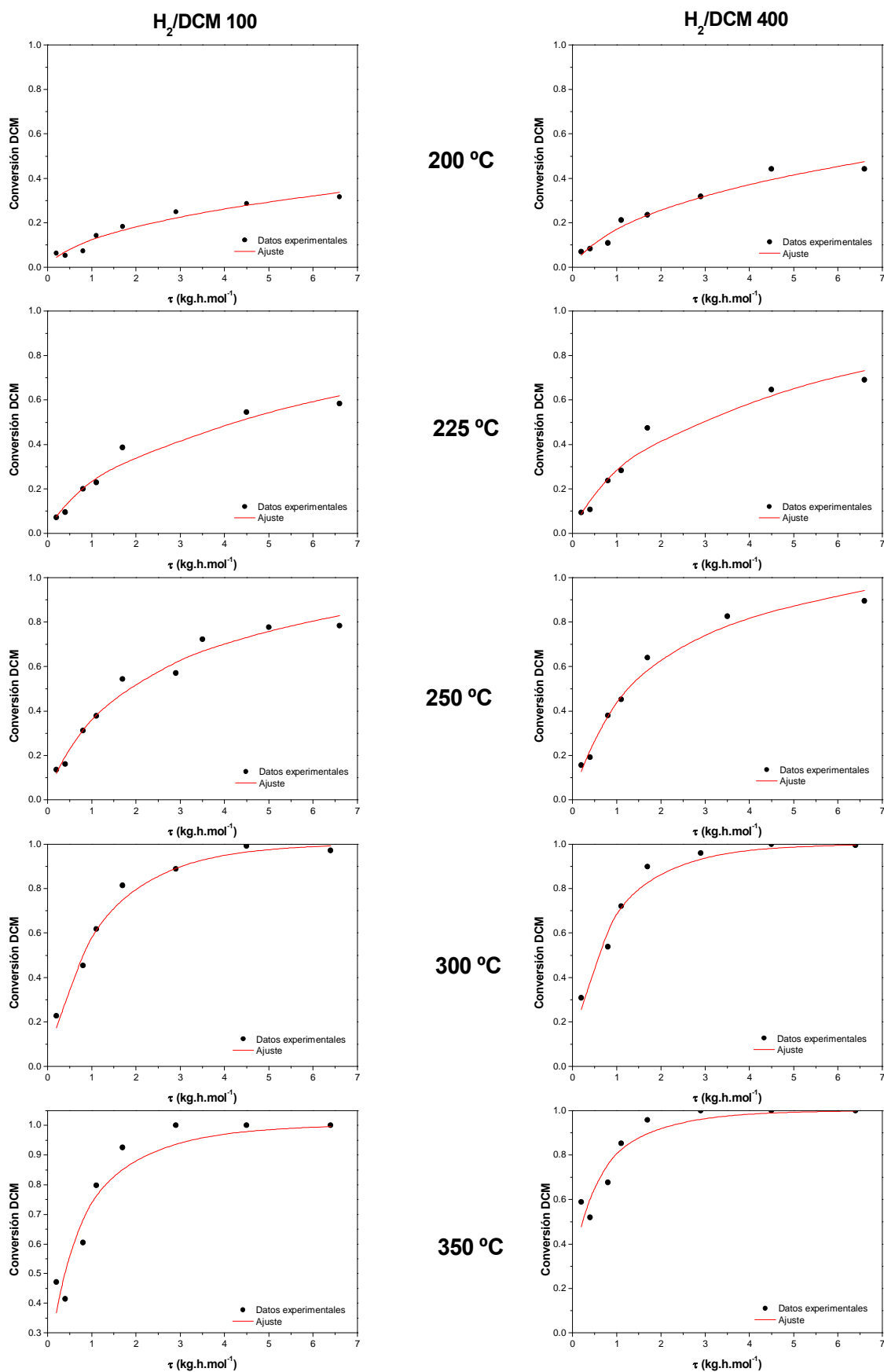


Figura 5.9. Ajustes del modelo de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante a los datos experimentales.

Desde un punto de vista estrictamente predictivo, este modelo permite obtener valores de conversión frente a tiempo espacial próximos a los experimentales, pero al igual que ocurría al considerar como etapa limitante la reacción química, las constantes obtenidas presentan valores negativos, lo que anula el carácter descriptivo del modelo.

Tabla 5.13. Resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante (H_2/DCM 100).

T (°C)	$k_d (L.kg^{-1}.h^{-1})$	$K_Z (L.mol^{-1})$	r^2	$\Sigma\chi^2$
200 °C	289,04	-21.144	0,989	0,003
225 °C	1.438,4	-18.936	0,992	0,007
250 °C	3.732,6	-17.041	0,995	0,012
300 °C	16.509	-5.014,8	0,998	0,010
350 °C	16.341	-18.463	0,993	0,037

Tabla 5.14. Resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante (H_2/DCM 400).

T (°C)	$k_d (L.kg^{-1}.h^{-1})$	$K_Z (L.mol^{-1})$	r^2	$\Sigma\chi^2$
200 °C	710,26	-20.001	0,990	0,006
225 °C	2.476,5	-17.263	0,991	0,011
250 °C	7.924,7	-11.050	0,997	0,006
300 °C	18.457	-10.870	0,997	0,014
350 °C	19.003	-21.939	0,994	0,034

5.2.3. Propuesta de un modelo considerando la formación de los productos de reacción

La hidrodecloración de DCM es un proceso en el que se forman distintos productos a través de un conjunto de reacciones que transcurren en serie y en paralelo. Los modelos analizados en las secciones anteriores se limitan a describir la desaparición de DCM, sin entrar en la distribución de productos, aspecto éste de gran importancia de cara a un posible desarrollo del proceso en el campo de la tecnología del medio ambiente. En efecto, el tratamiento de un efluente gaseoso contaminado con compuestos

policlorados debe asegurar no sólo un alto grado de conversión de los mismos, sino su transformación en especies no cloradas sensiblemente menos tóxicas y susceptibles, en caso necesario, de eliminación posterior en condiciones seguras (p.e. por incineración).

En este contexto, resulta importante poder disponer de un modelo de carácter “integral”, que permita describir adecuadamente, tanto la desaparición de DCM (en este caso), como la formación de los distintos productos de reacción. Es importante, así mismo, considerar la existencia de posibles especies intermedias adsorbidas sobre la superficie del catalizador y no detectadas en la corriente de salida del reactor. Algunas de estas especies fueron consideradas en el esquema de reacción propuesto por Malinowski et al. (1998) para la hidrodechloración en fase gas de diclorometano, en presencia de un catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃.

Para la validación del modelo se han utilizado los resultados experimentales obtenidos, tanto con el catalizador comercial (E2F), como con el preparado en el laboratorio con el mismo contenido nominal en de Pd (CECLI-0,5), operando a distintos tiempos espaciales, temperaturas diferentes, entre 200 y 350 °C, y dos relaciones molares H₂/DCM (100 y 400)

5.2.3.1. Bases conceptuales del modelo

En los ensayos de hidrodechloración realizados se detectaron metano, monoclorometano, etano y etileno como productos de reacción, junto con el cloruro de hidrógeno resultante de la ruptura hidrogenante del enlace C-Cl. La concentración de este último compuesto no se consideró en los resultados utilizados para el estudio cinético, ya que ésta puede predecirse a partir de los distintos compuestos orgánicos formados durante la reacción.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.10, se representa la evolución de la concentración (expresada en mol.L⁻¹, c.n.), con el tiempo espacial, de los distintos compuestos orgánicos detectados en la corriente de salida del reactor en un ensayo a 300°C y con una relación H₂/DCM de 100.

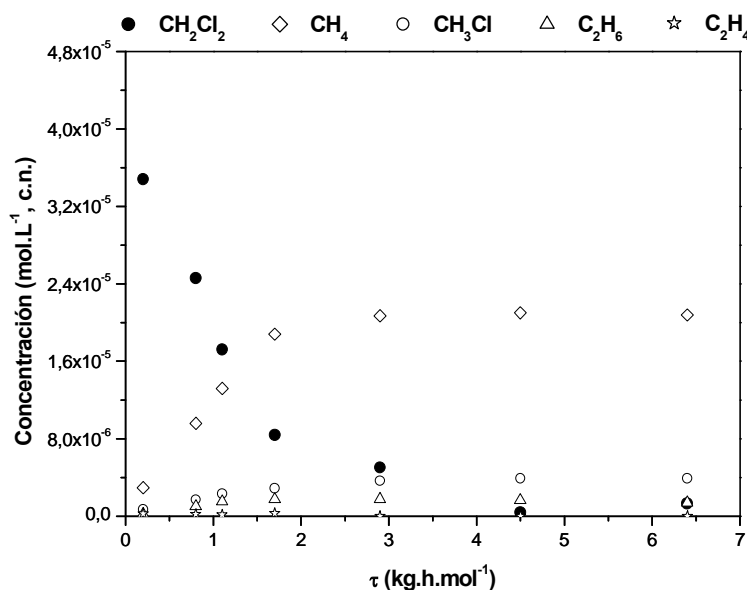


Figura 5.10. Concentración de las especies de reacción en función del tiempo espacial
($T = 300^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

Se observa una progresiva desaparición del reactivo de partida, prácticamente hasta conversión total a medida que aumenta el tiempo espacial. Como ocurre para todas las condiciones de operación estudiadas en esta Memoria, el principal producto de reacción fue el metano, aumentando en este caso su concentración con el tiempo espacial hasta un valor del mismo de $1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$. Para tiempos espaciales más altos, la concentración de CH_4 permanece prácticamente constante debido, probablemente, al elevado grado de transformación de DCM alcanzado en estas condiciones. La evolución de la concentración de monoclorometano y etano con el tiempo espacial es similar a la de metano, aunque las concentraciones de estos compuestos a la salida del reactor son mucho menores. Por otro lado, a bajos tiempos espaciales se observó la presencia en pequeñas concentraciones de etileno, compuesto que a elevados tiempos espaciales no se detectó en la corriente de salida del reactor.

En base a los productos de reacción detectados, se planteó el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.11, en el que se considera la formación de tres intermedios de reacción que permanecen adsorbidos sobre la superficie del catalizador. Por otro lado, se consideró que el intermedio de reacción, puede dar lugar a la formación de etano y etileno. Así, la formación de la olefina se encuentra favorecida cuando se trabaja a bajos tiempos espaciales y elevadas temperaturas de reacción,

mientras que la hidrogenación total del intermedio para dar etano se favorece a tiempos espaciales altos y temperaturas moderadas. En cualquier caso, el modelo propuesto agrupa la formación de ambos compuestos, englobando en una única velocidad de reacción la de formación de ambas especies.

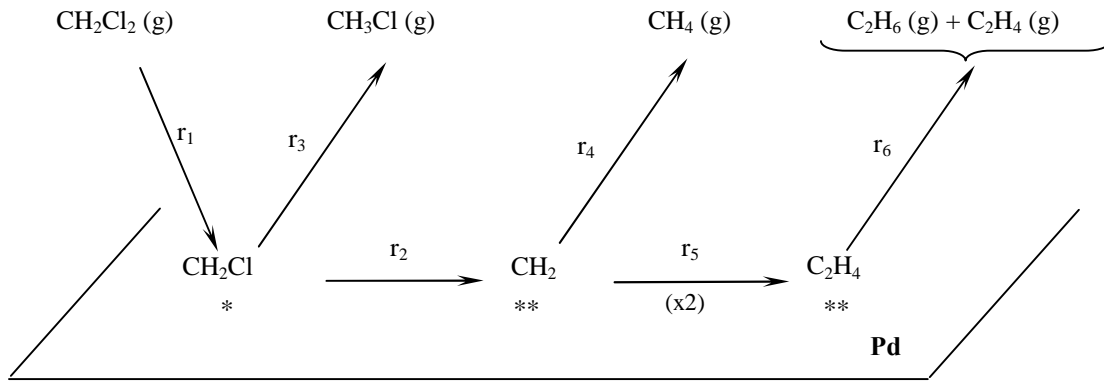


Figura 5.11. Esquema de reacción propuesto.

Para el desarrollo del modelo que permita describir el proceso de hidrodechloración de diclorometano a partir del esquema mostrado en la Figura 5.11, se supuso un orden de reacción 1 en todas las etapas, a excepción de ecuación de velocidad correspondiente la desaparición de diclorometano (r_1), que, de acuerdo con los resultados expuestos en los apartados anteriores de esta Memoria, se consideró que puede ser descrita convenientemente mediante un modelo de tipo LHHW con la adsorción de reactivo como etapa controlante. Los coeficientes estequiométricos de las distintas reacciones, así como la concentración de hidrógeno presente en el medio de reacción, se engloban en todos los casos en las constantes cinéticas propuestas. De este modo, las velocidades de reacción para las diferentes etapas consideradas pueden expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$r_1 = \frac{k_A \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \quad [5.56]$$

$$r_2 = k_B \cdot C_{\text{CH}_2\text{Cl}^*} \quad [5.57]$$

$$r_3 = k_C \cdot C_{\text{CH}_2\text{Cl}^*} \quad [5.58]$$

$$r_4 = k_D \cdot C_{CH_2^{**}} \quad [5.59]$$

$$r_5 = k_E \cdot C_{CH_2^{**}} \quad [5.60]$$

$$r_6 = k_F \cdot C_{C_2H_4^{**}} \quad [5.61]$$

Por otro lado, las velocidades de desaparición o producción (R) de los compuestos considerados en el mecanismo de reacción, expresadas como la variación del número de moles de cada especie por unidad de tiempo y masa de catalizador, pueden definirse en función de las velocidades de reacción anteriores, tal y como muestran las siguientes ecuaciones:

$$-R_{DCM} = -\frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{DCM}}{dt} = r_1 = \frac{k_A \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \quad [5.62]$$

$$R_{CH_2Cl^*} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_2Cl^*}}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 = \frac{k_A \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} - k_B \cdot C_{CH_2Cl^*} - k_C \cdot C_{CH_2Cl^*} \quad [5.63]$$

$$R_{CH_3Cl} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_3Cl}}{dt} = r_3 = k_C \cdot C_{CH_2Cl^*} \quad [5.64]$$

$$R_{CH_2^{**}} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_2^{**}}}{dt} = r_2 - r_4 - r_5 = k_B \cdot C_{CH_2Cl^*} - k_D \cdot C_{CH_2^{**}} - k_E \cdot C_{CH_2^{**}} \quad [5.65]$$

$$R_{CH_4} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_4}}{dt} = r_4 = k_D \cdot C_{CH_2^{**}} \quad [5.66]$$

$$R_{CH_2CH_2^{**}} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_2CH_2^{**}}}{dt} = r_5 - r_6 = k_E \cdot C_{CH_2^{**}} - k_F \cdot C_{CH_2CH_2^{**}} \quad [5.67]$$

$$R_{CH_3CH_3+CH_2CH_2} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_3CH_3+CH_2CH_2}}{dt} = r_6 = k_F \cdot C_{CH_2CH_2^{**}} \quad [5.68]$$

Las ecuaciones 5.62, 5.64, 5.66 y 5.68, representan las velocidades de desaparición de DCM y formación de los productos de reacción, mientras que las ecuaciones 5.63, 5.65 y 5.67 corresponden a las de los intermedios propuestos en el esquema de reacción. De acuerdo con la hipótesis del estado pseudo-estacionario, las

velocidades de producción de éstos últimos pueden considerarse igual a cero, lo que permite expresar las concentraciones de los distintos intermedios en función de las de los compuestos analizados.

De esta forma, las velocidades de desaparición y formación de los distintos compuestos detectados, pueden expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$-R_{CH_2Cl_2} = -\frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_2Cl_2}}{dt} = r_{DCM} = \frac{k_A \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \quad [5.69]$$

$$R_{CH_3Cl} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_3Cl}}{dt} = r_3 = \frac{k_{CH_3Cl} \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \quad [5.70]$$

$$R_{CH_4} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_4}}{dt} = r_4 = \frac{k_{CH_4} \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \quad [5.71]$$

$$R_{CH_3CH_3+CH_2CH_2} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_{CH_3CH_3+CH_2CH_2}}{dt} = r_6 = \frac{k_{C2} \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \quad [5.72]$$

en las que las constantes k_{CH_4} , k_{CH_3Cl} y k_{C2} , representan las distintas relaciones entre las constantes cinéticas k_A , k_B , k_C , k_D , k_E y k_F :

$$k_{CH_4} = \frac{k_A \cdot k_B \cdot k_D}{(k_B + k_C) \cdot (k_D + k_E)} \quad [5.73]$$

$$k_{CH_3Cl} = \frac{k_A \cdot k_C}{(k_B + k_C)} \quad [5.74]$$

$$k_{C2} = \frac{k_A \cdot k_B \cdot k_E}{(k_B + k_C) \cdot (k_D + k_E)} \quad [5.75]$$

Los balances de materia para el DCM y los productos de reacción en un reactor de lecho fijo pueden expresarse mediante:

$$\frac{dC_{DCM}}{d\tau} = C_{DCM0} \cdot R_{DCM} \quad [5.76]$$

$$\frac{dC_{Productos}}{d\tau} = C_{DCM0} \cdot R_{Productos} \quad [5.77]$$

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores las velocidades de consumo o producción de los distintos compuestos, se obtienen las ecuaciones del modelo cinético propuesto, en las que la derivada de la concentración de cada compuesto con respecto al tiempo espacial, viene dada por la concentración inicial de diclorometano alimentada al reactor multiplicada por la velocidad de desaparición o formación correspondiente:

$$\frac{dC_{DCM}}{d\tau} = C_{DCM0} \cdot \left(- \frac{k_A \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \right) \quad [5.76]$$

$$\frac{dC_{CH_3Cl}}{d\tau} = C_{DCM0} \cdot \left(\frac{k_{CH_3Cl} \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \right) \quad [5.77]$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{d\tau} = C_{DCM0} \cdot \left(\frac{k_{CH_4} \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \right) \quad [5.78]$$

$$\frac{dC_{C_2H_6+C_2H_4}}{d\tau} = C_{DCM0} \cdot \left(\frac{k_{C2} \cdot C_{DCM}}{1 + K_S \cdot (C_{DCM0} - C_{DCM})} \right) \quad [5.79]$$

El cálculo de los parámetros se realizó por ajuste múltiple no lineal del modelo a los datos de concentraciones de reactivo y productos obtenidos para los distintos tiempos espaciales ensayados, a cada temperatura de operación y para las dos relaciones molares H_2/DCM estudiadas. Como en el caso de los modelos de LHHW, se utilizó para el cálculo el software científico Scientist 3.0 (Micromath), que permite el uso directo de las ecuaciones en forma diferencial.

5.2.3.2. Ajuste del modelo con los datos obtenidos con el catalizador comercial (E2F).

Los valores de concentración a la salida del reactor frente al tiempo espacial, obtenidos experimentalmente en las diferentes condiciones de operación con el catalizador E2F, se recogen en las Figuras 5.12 a 5.21. En estas Figuras se muestran junto a los resultados experimentales, las curvas predichas por el modelo propuesto. Las

Tablas 5.15 y 5.16 recogen los valores obtenidos para los distintos parámetros del modelo, así como los coeficientes de correlación en cada caso.

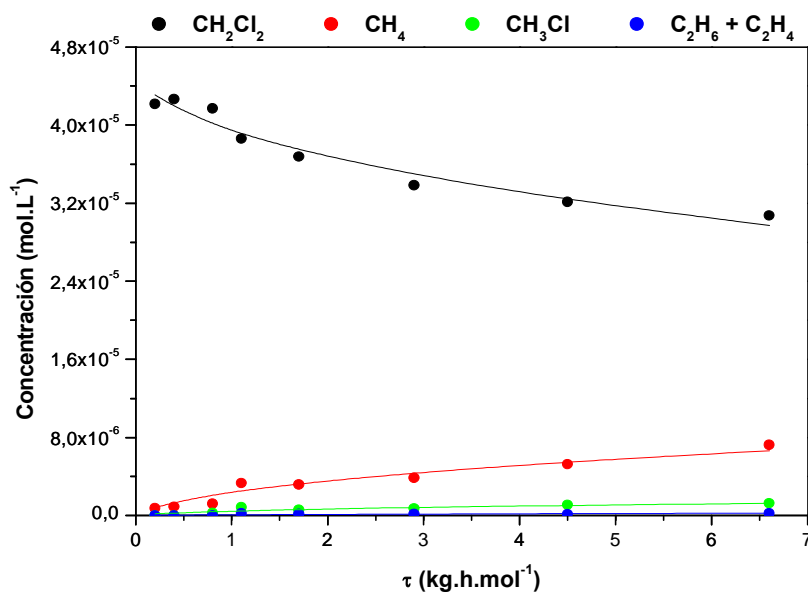


Figura 5.12. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
(Cat. E2F; T = 200 °C, P = 1 atm, $C_{\text{DCM}0}$ = 1000 ppmv, H_2/DCM = 100, \varnothing_p = 0,25 - 0,5 mm).

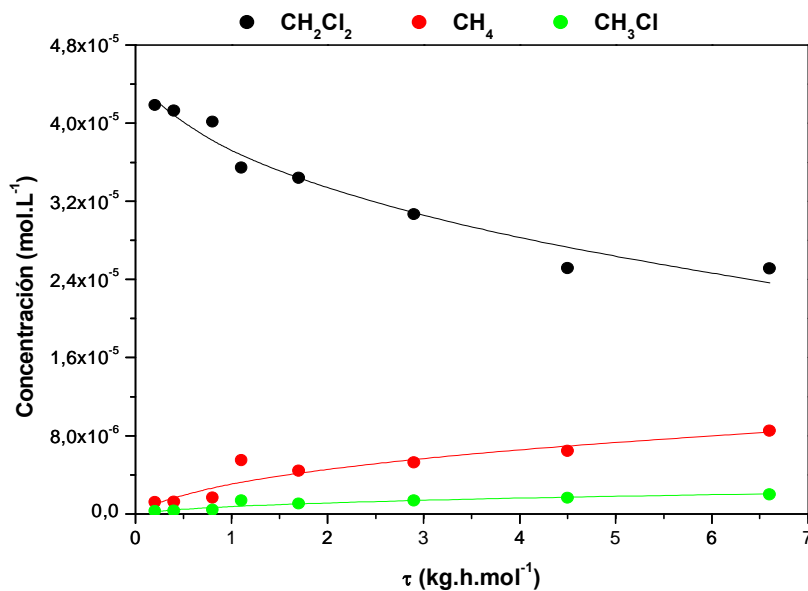


Figura 5.13. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
(T = 200 °C, P = 1 atm, $C_{\text{DCM}0}$ = 1000 ppmv, H_2/DCM = 400, \varnothing_p = 0,25 - 0,5 mm).

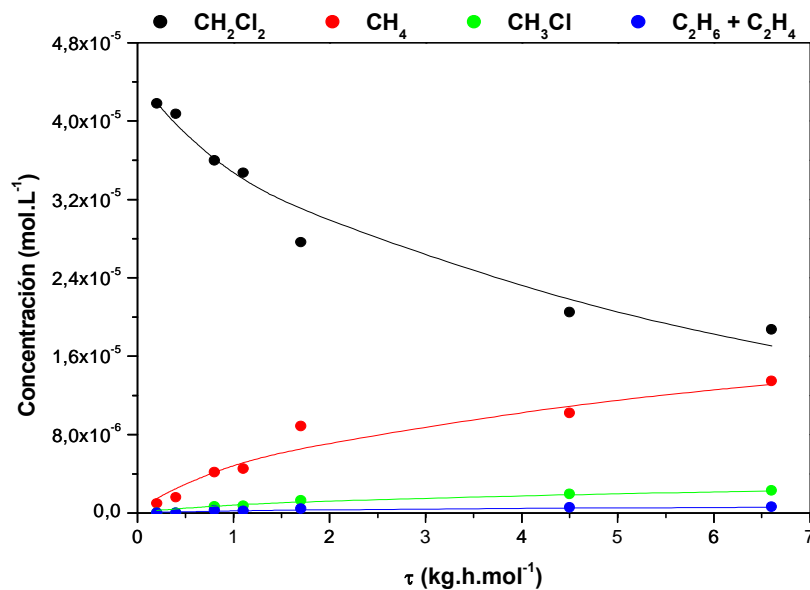


Figura 5.14. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
($T = 225^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

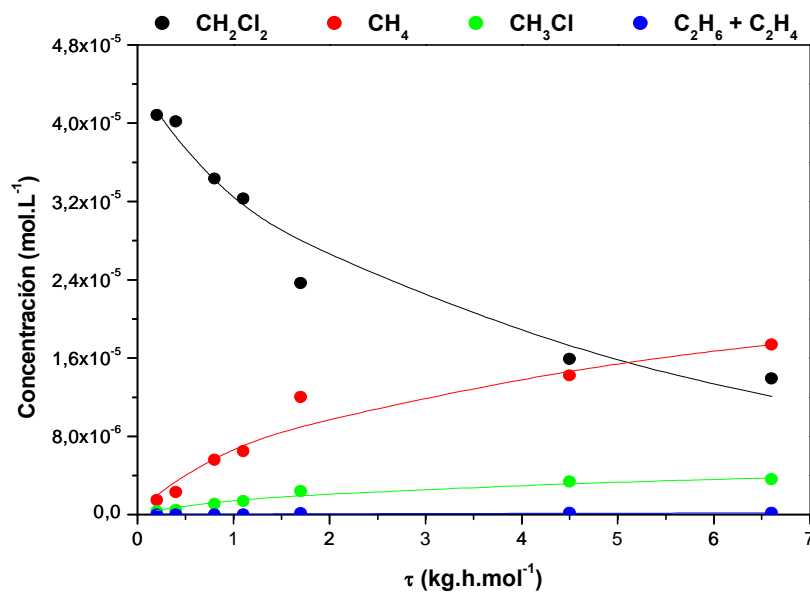


Figura 5.15. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
($T = 225^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 400$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

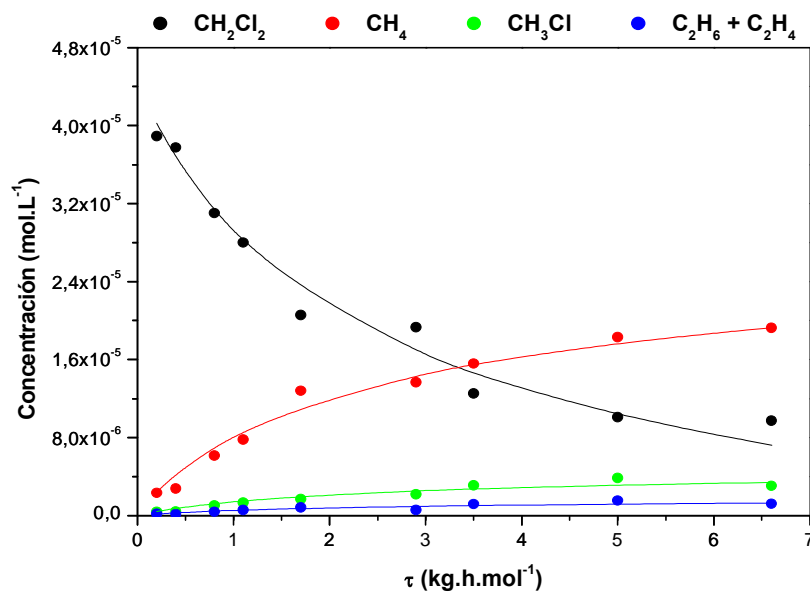


Figura 5.16. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

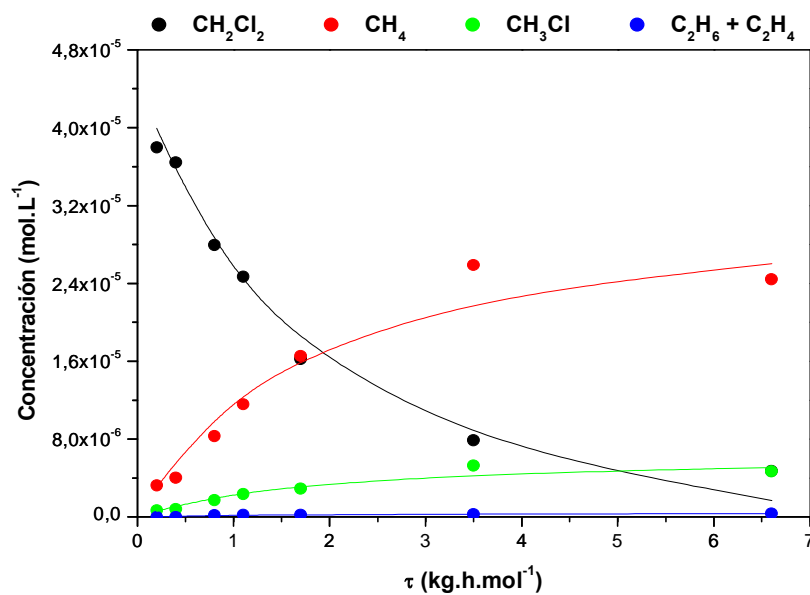


Figura 5.17. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 400$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

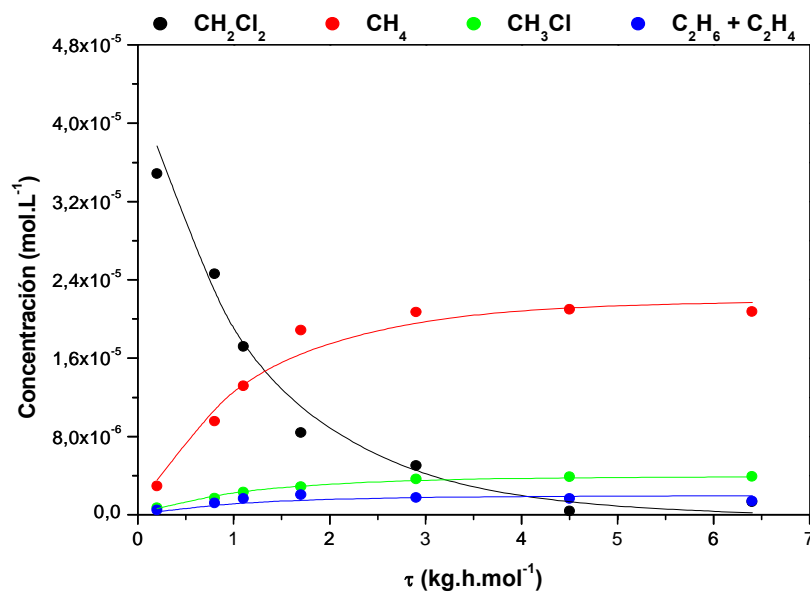


Figura 5.18. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$ $\varnothing_p = 0,25\text{-}0,5\text{ mm}$).

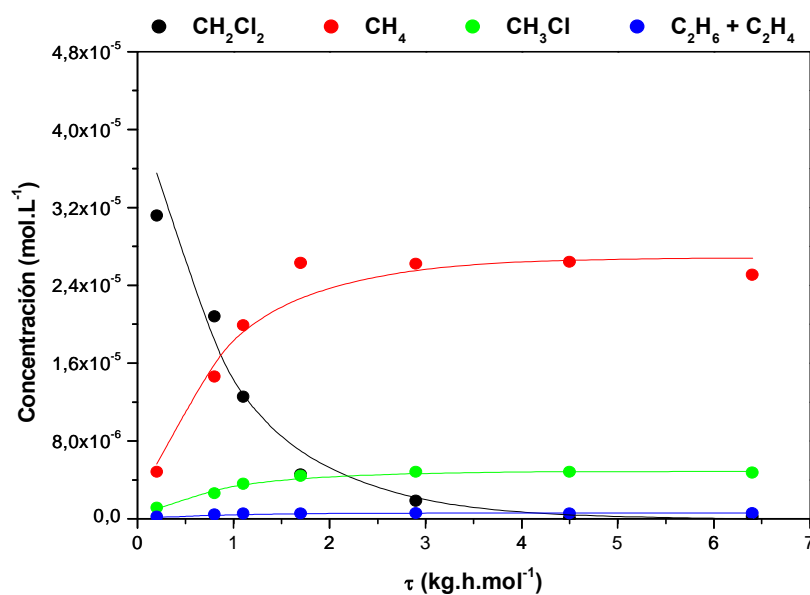


Figura 5.19. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 400$ $\varnothing_p = 0,25\text{-}0,5\text{ mm}$).

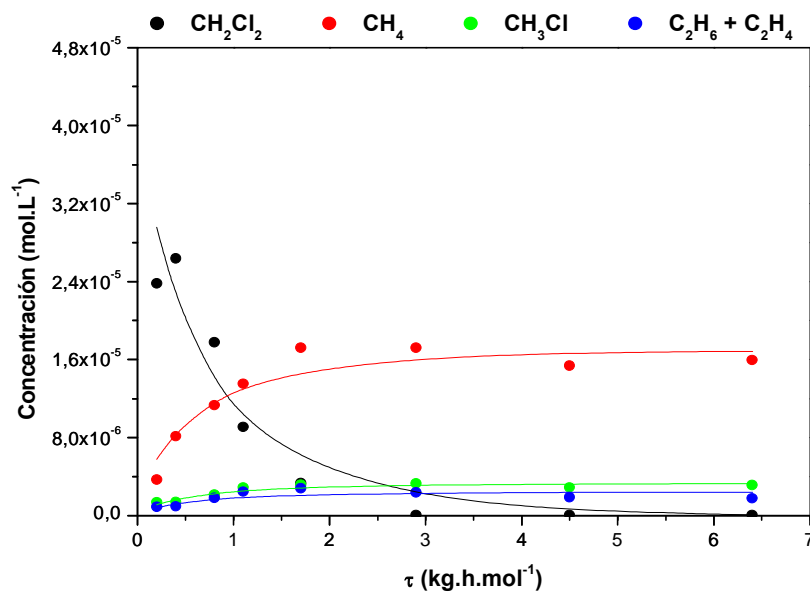


Figura 5.20. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
($T = 350\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$ $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

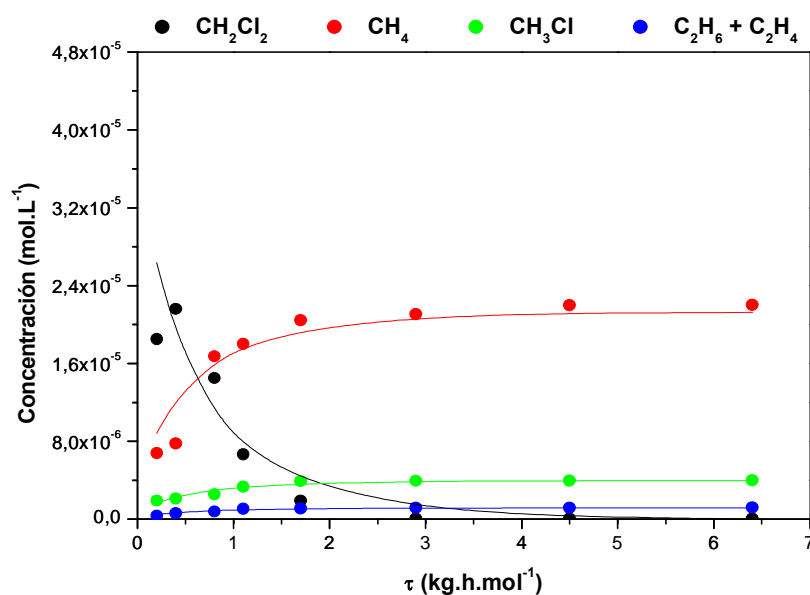


Figura 5.21. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E2F al modelo propuesto
($T = 350\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$ $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

Como puede verse, el modelo predice los resultados experimentales para todas las condiciones de operación estudiadas. Los valores de r^2 son próximos a 1 en todos los casos. Sin embargo, a 350 °C, se aprecia una disminución del valor de r^2 para las dos relaciones molares de H_2/DCM estudiadas, así como variaciones en los valores de los parámetros que resultan anormalmente altas en relación con la tendencia observada por debajo de esta temperatura. Este hecho podría relacionarse con un cambio en el mecanismo de reacción en torno a dicha temperatura, más que a posibles limitaciones difusionales, que ya fueron descartadas en el Capítulo 5.1 de esta Memoria.

Tabla 5.15. Valores de los parámetros obtenidos en el ajuste del modelo propuesto, con el catalizador E2F (H_2/DCM 100).

T (°C)	k_A (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K_S (L.mol ⁻¹)	k_{CH_4} (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	k_{CH_3Cl} (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	k_{C_2} (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	r^2
200 °C	6.981,6	4,98.10 ⁵	3.033,1	571,60	105,28	0,999
225 °C	9.496,6	1,17.10 ⁵	4.457,1	754,71	202,07	0,997
250 °C	13.998	52.106	7.140,2	1.259,4	473,27	0,995
300 °C	19.831	11.14,2	9.588,6	1.710,3	858,40	0,993
350 °C	70.199	60.856	26.329	5.515,0	3.745,6	0,971

Cuando se trabaja a una relación molar H_2/DCM de 100 las constantes obtenidas muestran valores positivos, lo que indica que en estas condiciones de operación el modelo describe adecuadamente el sistema, tanto desde un punto de vista matemático, como físico. Atendiendo a los valores de las constantes parece que la formación de metano transcurre a una velocidad sensiblemente superior a la de etano y etileno.

Excepto K_S , todas las constantes calculadas aumentan con la temperatura, lo que resulta coherente con su carácter de agrupación de constantes cinéticas. Considerando los resultados obtenidos entre los 200 y 300 °C, intervalo de temperaturas en el que el modelo describe francamente bien el sistema, se observa que el valor de K_S disminuye con la temperatura de operación, lo que se puede deberse a que este parámetro incluye constantes de adsorción.

Como se puede observar en la Tabla 5.15, a una relación molar H_2/DCM cuatro veces mayor se mantiene la bondad del ajuste, obteniéndose valores muy similares a los anteriores para los coeficientes de correlación. Las constantes presentan también valores positivos y en el caso de k_A , k_{CH_4} , k_{CH_3Cl} y k_{C_2} aumentan con la temperatura, lo que parece indicar que el modelo permite describir físicamente el sistema para un amplio intervalo de concentraciones de H_2 .

Los valores de las constantes cinéticas se encuentran afectados por la relación molar H_2/DCM empleada. Así, k_A , relacionada con la desaparición de DCM, aumenta cuando la relación molar de H_2/DCM pasa de 100 a 400, al igual que ocurre con las constantes de formación de productos, k_{CH_4} y k_{CH_3Cl} . Sin embargo, k_{C_2} muestra valores considerablemente menores a los obtenidos cuando se trabaja con una menor proporción de H_2 .

Tabla 5.16. Valores de los parámetros obtenidos en el ajuste del modelo propuesto, con el catalizador E2F (H_2/DCM 400).

T (°C)	k_A (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K_S (L.mol ⁻¹)	k_{CH_4} (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	k_{CH_3Cl} (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	k_{C_2} (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	r ²
200 °C	8.465,0	2,540.10 ⁵	3.397,1	833,80	---	0,998
225 °C	10.911	73.219	5.755,5	1.235,9	53,58	0,995
250 °C	13.502	7.160	8.111,3	1.583,2	108,64	0,994
300 °C	26.358	282,8	15.708	2.861,3	367,3	0,990
350 °C	1,15.10 ⁵	92.396	54.461	10.180	2.983,9	0,969

Con el fin de facilitar la comparación de las constantes obtenidas para las dos concentraciones de H_2 estudiadas, se calculó la relación entre las constantes de formación de productos (k_{CH_4} , k_{CH_3Cl} y k_{C_2}) y la correspondiente a la desaparición de DCM (k_A). Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 5.17. Para las dos relaciones de hidrógeno consideradas, se observa que los valores de k_{CH_4} , k_{CH_3Cl} mantienen, para las distintas temperaturas de operación, una proporción similar con la constante k_A . Sin embargo, k_{C_2} parece adquirir mayor importancia cuando se aumenta la temperatura de reacción. Esta observación concuerda con los resultados obtenidos por otros autores

(Mori et al., 2002), que detectaron una mayor tendencia hacia la formación de productos superiores a C1 al aumentar la temperatura de reacción y el contenido en cloro de la especie tratada por hidrodecloración. La tendencia a la formación de productos con más de un átomo de carbono parece relacionada con la mayor facilidad de formación de la especie intermedia CH_2^{**} , que se ve favorecida en la hidrodecloración de los clorometanos con más átomos de cloro, ya que éstos presentan enlaces C-Cl más lábiles. Asimismo, cuando esta especie se encuentra en mayor proporción, se ve favorecida la formación de compuestos con varios átomos de carbono.

Tabla 5.17. Relación entre las constantes de formación de productos y la de desaparición de DCM.

T (°C)	H ₂ /DCM 100			H ₂ /DCM 400		
	k_{CH_4}/k_A	$k_{\text{CH}_3\text{Cl}}/k_A$	k_{C_2}/k_A	k_{CH_4}/k_A	$k_{\text{CH}_3\text{Cl}}/k_A$	k_{C_2}/k_A
200 °C	0,434	0,082	0,015	0,401	0,098	---
225 °C	0,469	0,079	0,021	0,527	0,113	0,005
250 °C	0,510	0,090	0,034	0,601	0,117	0,008
300 °C	0,484	0,086	0,043	0,596	0,109	0,014
350 °C	0,375	0,079	0,053	0,473	0,088	0,026

La hipótesis anterior permite justificar también la disminución del valor de la constante k_{C_2} y el aumento de k_{CH_4} y $k_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ cuando aumenta la concentración de H₂ en el medio (Tablas 5.15 y 5.16), ya que con ello se favorece su quimisorción sobre el Pd y, por tanto, la formación de productos con un solo átomo de carbono.

Puesto que la constante k_A obtenida no engloba ningún parámetro de equilibrio, es posible calcular la energía de activación aparente correspondiente a la hidrodecloración de DCM aplicando la ecuación de Arrhenius para describir su variación con la temperatura de operación. En la Tabla 5.18 se muestran los valores de energía de activación aparente, así como los coeficientes de correlación obtenidos para las dos relaciones molares H₂/DCM estudiadas en este trabajo.

Tabla 5.18. Energía de activación aparente de la eliminación de DCM con el catalizador E2F.

Relación H ₂ /DCM	E _a (kJ.mol ⁻¹)	r ²
100	35,1	0,922
400	40,5	0,901

Como se puede observar, la relación H₂/DCM no parece modificar de manera importante la energía de activación aparente del proceso. Los valores de energía de activación obtenidos son similares a los calculados a partir del método de las velocidades iniciales (Tabla 5.7).

5.2.3.3. Ajuste de los resultados obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto

Los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5, preparado en el laboratorio, se presentan en las Figuras 5.22 a 5.31, junto con las curvas predichas por el modelo. Con el fin de comparar ambos catalizadores en condiciones de máxima actividad, en los ensayos realizados con el catalizador CECLI-0,5 no se sometió al sólido a la etapa de reducción previa. Como en el caso anterior, los valores numéricos correspondientes a los puntos representados se recogen en el Anexo IV de esta Memoria. Los valores de los parámetros, así como el coeficiente de correlación, en cada caso, se recogen en las Tablas 5.19 y 5.20.

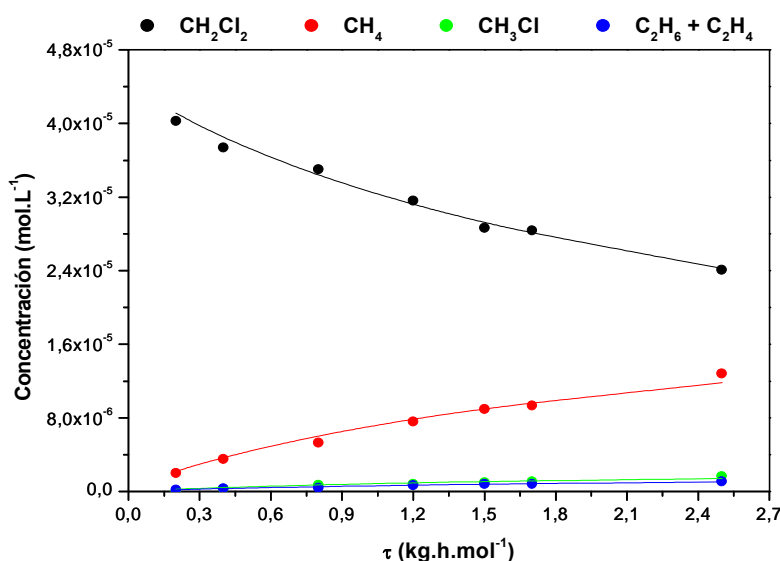


Figura 5.22. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

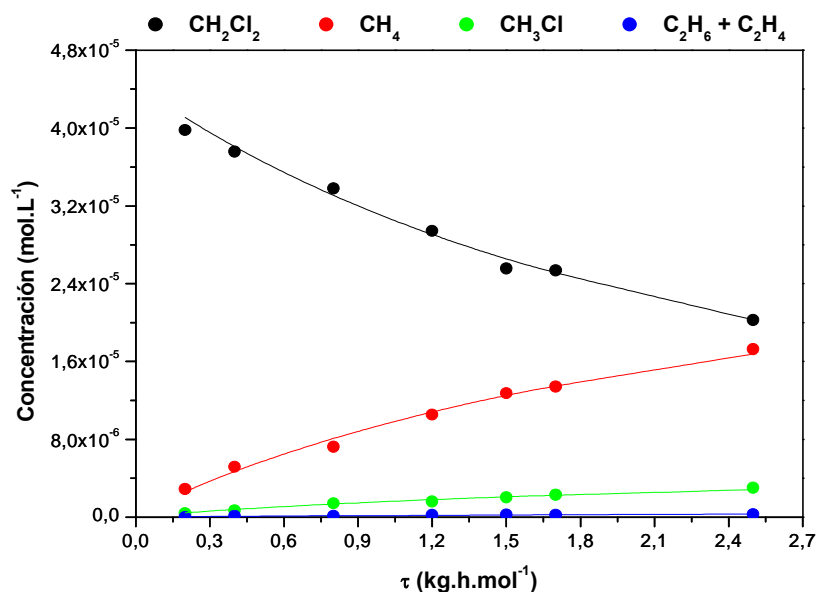


Figura 5.23. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 400$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

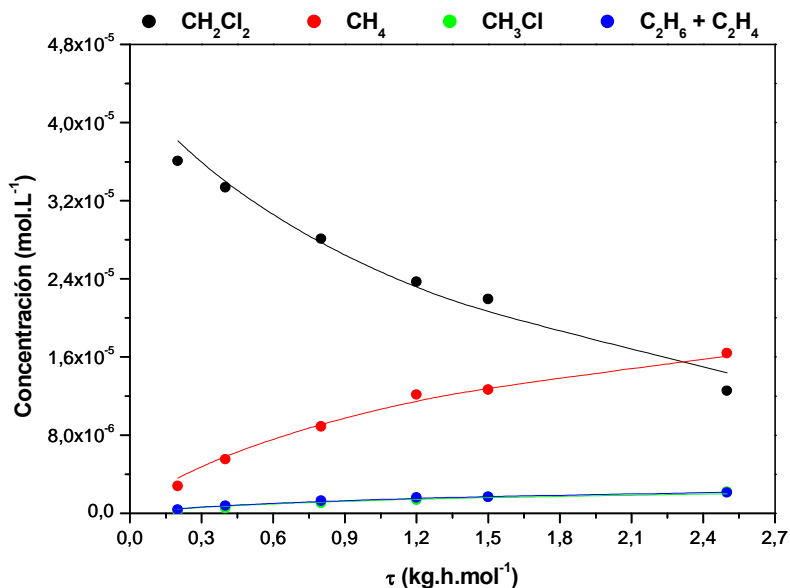


Figura 5.24. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

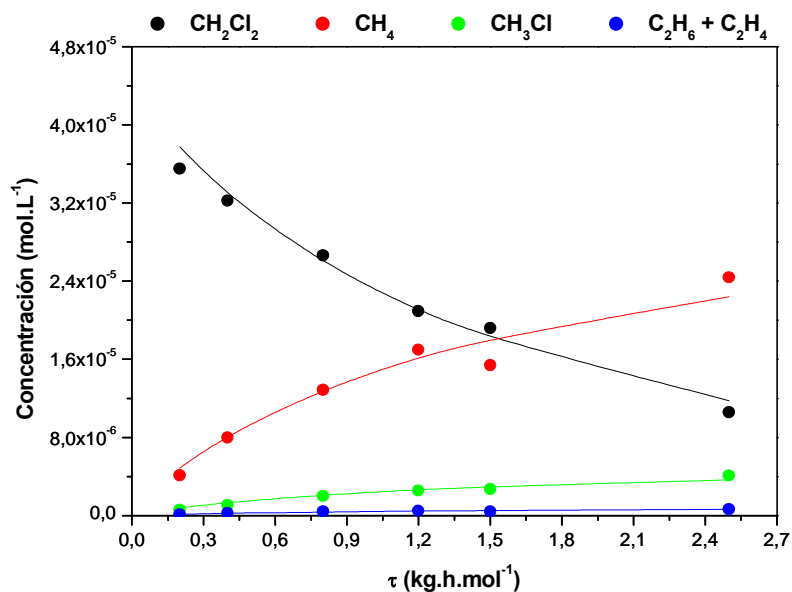


Figura 5.25. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 400$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

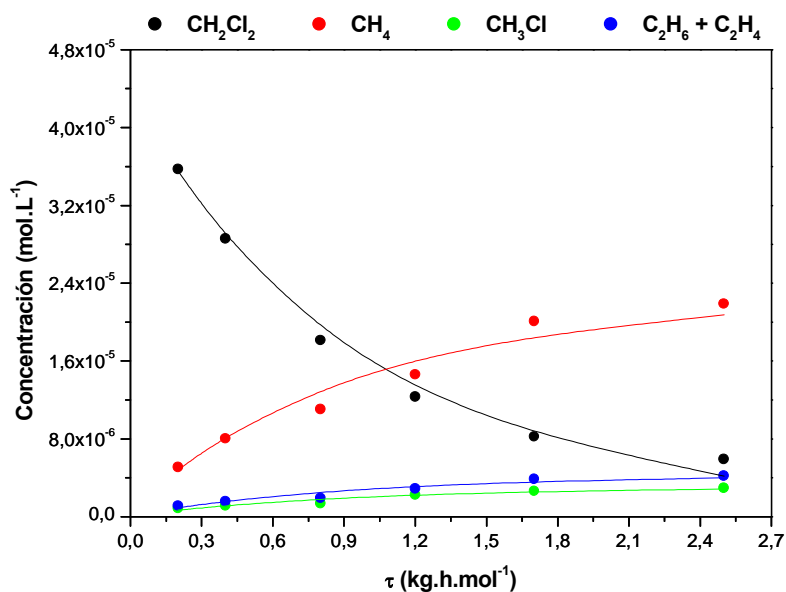


Figura 5.26. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

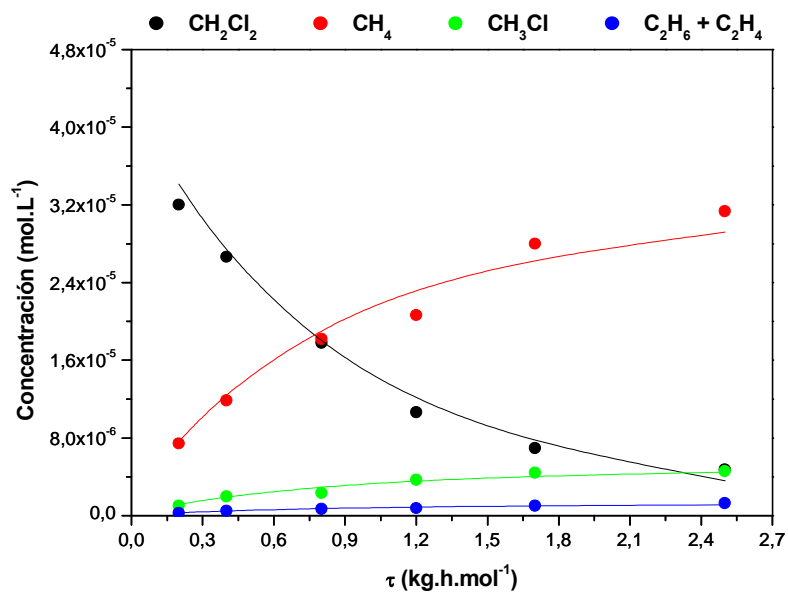


Figura 5.27. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 400$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

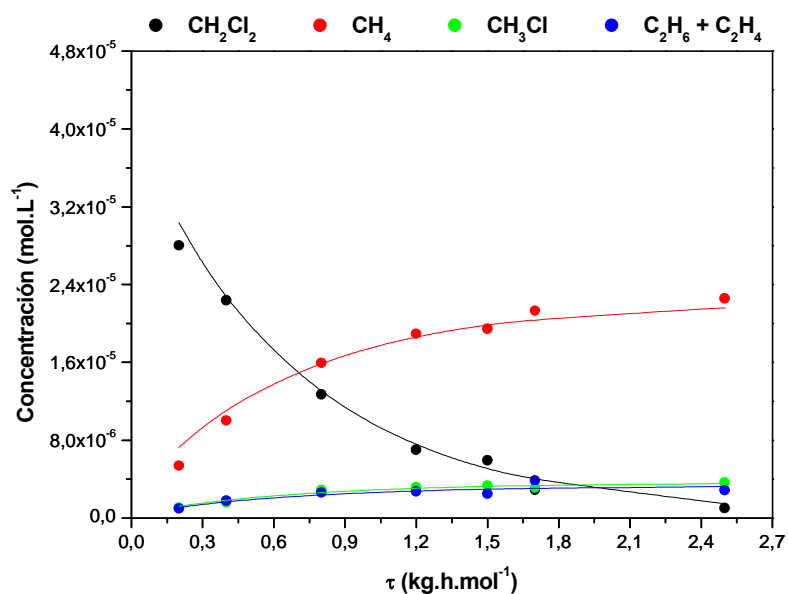


Figura 5.28. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

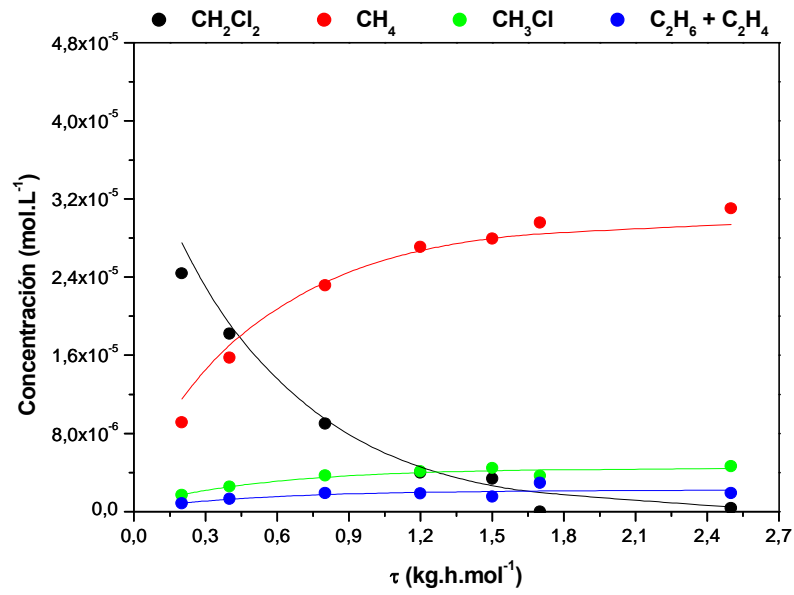


Figura 5.29. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 400$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

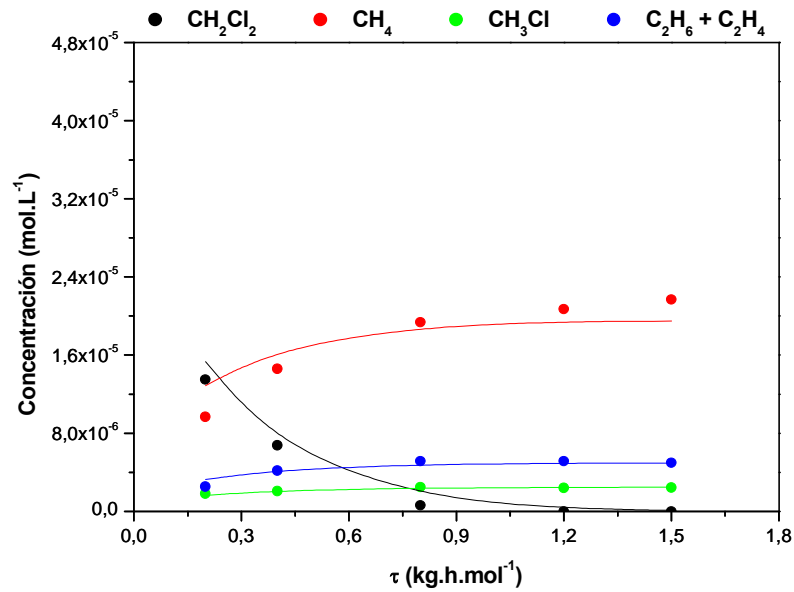


Figura 5.30. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

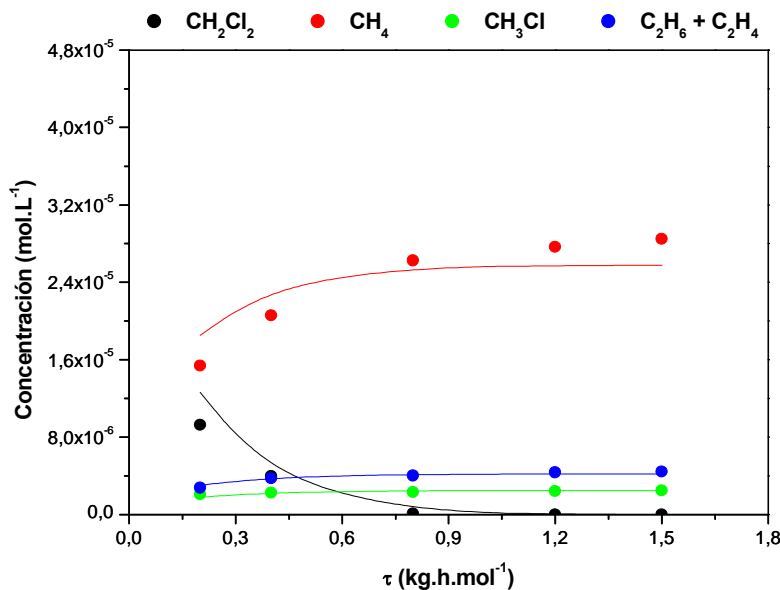


Figura 5.31. Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador CECLI-0,5 al modelo propuesto
($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 400$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$).

Como puede verse, el modelo propuesto reproduce bien los resultados experimentales para las dos relaciones molares H_2/DCM ensayadas, en el intervalo de temperaturas de 200 a 300 $^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, al igual que con el catalizador E2F, la validez del modelo resulta menos clara a 350 $^{\circ}\text{C}$, al menos en lo que se refiere a la desaparición de DCM y a la formación de CH_4 .

Tabla 5.19. Valores de los parámetros obtenidos en el ajuste del modelo propuesto, con el catalizador CECLI-0,5 ($\text{H}_2/\text{DCM} 100$).

$T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	k_A ($\text{L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	K_S (L.mol^{-1})	k_{CH_4} ($\text{L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	$k_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ ($\text{L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	k_{C_2} ($\text{L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	r^2
200 $^{\circ}\text{C}$	11.983	$1,311.10^5$	6826,7	818,6	604,5	0,999
225 $^{\circ}\text{C}$	22.784	68.611	11.972	1.503,6	1.602,1	0,998
250 $^{\circ}\text{C}$	27.536	10.872	13.997	1.923,7	2.701,3	0,996
300 $^{\circ}\text{C}$	50.683	20.721	25.181	4.145,3	3.772,1	0,995
350 $^{\circ}\text{C}$	$1,672.10^5$	22.751	72.586	9.248,1	18.452	0,986

Tabla 5.20. Valores de los parámetros obtenidos en el ajuste del modelo propuesto, con el catalizador CECLI-0,5 (H_2/DCM 400).

T (°C)	k_A (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K_S (L.mol ⁻¹)	k_{CH4} (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	k_{CH3Cl} (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	k_{C2} (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	r^2
200 °C	10.795	37.507	7.323,2	1.226,0	134,2	0,999
225 °C	22.839	45.151	15.397	2.507,5	443,5	0,996
250 °C	33.832	17.824	23.858	3.668,4	920,3	0,995
300 °C	62.962	16.076	41.585	6.225,2	3078,9	0,994
350 °C	1,46.10 ⁵	1.708,1	83.510	8.072,5	13601	0,986

La variación de los parámetros cinéticos, con la temperatura y la relación H_2/DCM presenta una tendencia similar a la observada con el catalizador comercial E2F, por lo que son aplicables los comentarios efectuados para el mismo.

Cabe destacar que las constantes cinéticas presentan valores sensiblemente más altos para el catalizador preparado en el laboratorio (CECLI-0,5) que para el comercial (E2F). Esta diferencia resulta especialmente significativa para la constante k_{C2} , lo que significa que el primero favorece en mayor grado la formación de productos constituidos por más de un átomo de carbono, en concreto, en este caso, etano y etileno.

Al igual que se hizo para el catalizador comercial, se calculó la energía de activación aparente del proceso, para las dos relaciones molares H_2/DCM estudiadas, a partir de los valores de la constante k_A a las distintas temperaturas de trabajo. Los resultados obtenidos junto al coeficiente de correlación se recogen en la Tabla 5.21. Como puede observarse los valores de energía de activación resultan similares a los obtenidos con el catalizador comercial E2F.

Tabla 5.21. Energía de activación aparente obtenida el catalizador CECLI-0,5.

Relación H_2/DCM	E_a (kJ.mol ⁻¹)	r^2
100	39,7	0,955
400	40,2	0,987

6. ESTABILIDAD Y DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/CA

6. ESTABILIDAD Y DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/CA

La pérdida de actividad de los catalizadores de Pd en el proceso de hidrodecloración ha sido descrita por varios autores en el tratamiento en fase gas de compuestos aromáticos (Amorim et al., 2005) y alifáticos (Dantas et al., 2004; Ordoñez et al., 2001; Srebowata et al., 2007). Este fenómeno supone una de las principales limitaciones hasta ahora para el desarrollo e implantación industrial del proceso. El análisis de las posibles causas de esta pérdida de actividad resulta importante de cara a poder predecir la velocidad de reacción no sólo en los momentos iniciales del proceso, sino a lo largo del tiempo de uso del catalizador. Por otro lado, ahondar en las causas de la desactivación resulta indispensable para poder proponer alternativas que mejoren tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores de Pd/CA en la reacción de HDC.

En este Capítulo se estudia la desactivación de los catalizadores de Pd/CA empleados, a partir de la evolución temporal de la actividad y estabilidad de los mismos y de las propiedades físico-químicas relacionadas con su comportamiento. Así mismo, se analiza el efecto de las condiciones de operación sobre la estabilidad de los catalizadores.

A partir de las hipótesis propuestas se desarrolla una ecuación empírica capaz de describir adecuadamente la velocidad de desactivación de los catalizadores, lo cual resulta interesante para poder realizar el diseño del reactor catalítico considerando la evolución del proceso con el tiempo de operación. Finalmente, se propone un método para llevar a cabo la regeneración de los catalizadores.

6.1. ANÁLISIS DE LAS POSIBLES CAUSAS DE LA DESACTIVACIÓN

Las principales hipótesis propuestas para explicar la desactivación de los catalizadores a base de metales soportados (Heinrichs et al., 2003; Ordoñez et al., 2003) en el proceso de hidrodecloración pueden resumirse en las siguientes:

- Envenenamiento de la fase activa (Pd) por su interacción con el cloruro de hidrógeno formado durante la reacción.

- Formación de depósitos carbonosos (coque) sobre la superficie del catalizador, debido a las condiciones en que tiene lugar el proceso de hidrodecloración. Estos residuos pueden depositarse sobre los centros activos del catalizador, disminuyendo la superficie activa, o en el interior de la estructura porosa del sólido, dificultando, de este modo, el acceso a los centros activos.
- Sinterización de la fase activa del catalizador. Elevadas temperaturas de operación favorecen la movilidad de las partículas de Pd, lo que posibilita su agrupación para formar agregados de mayor tamaño, disminuyendo la superficie activa disponible para catalizar la reacción.
- Pérdida de fase metálica debido a la formación de cloruros volátiles, lo que se traduce en una disminución del número de centros activos disponibles para catalizar la reacción.

El análisis de las posibles causas de desactivación de los catalizadores de Pd/CA ensayados, en la hidrodecloración de diclorometano se realizó a partir de los resultados obtenidos en ensayos de 100 horas de duración con el catalizador comercial (E2F) y el preparado en el laboratorio con el mismo contenido nominal de Pd (CECLI-0,5). Las condiciones experimentales fueron las indicadas en la Tabla 3.9 de esta Memoria. El catalizador preparado en el laboratorio fue sometido durante 2 horas a un pretratamiento de reducción con H_2 , a 250 °C, antes de la reacción. Este tratamiento no se aplicó al catalizador comercial ya que, de acuerdo con las especificaciones dadas por la empresa suministradora, éste fue reducido durante el proceso de preparación.

Las diferencias observadas en la evolución de la actividad de ambos catalizadores se han relacionado con sus características físico-químicas antes y después de su uso en el proceso.

6.1.1. Evolución de la actividad de los catalizadores

Como puede observarse en las Figuras 6.1 y 6.2, aunque la conversión inicial de DCM resulta muy similar con los dos catalizadores ensayados, la evolución de la actividad de los mismos presenta algunas diferencias.

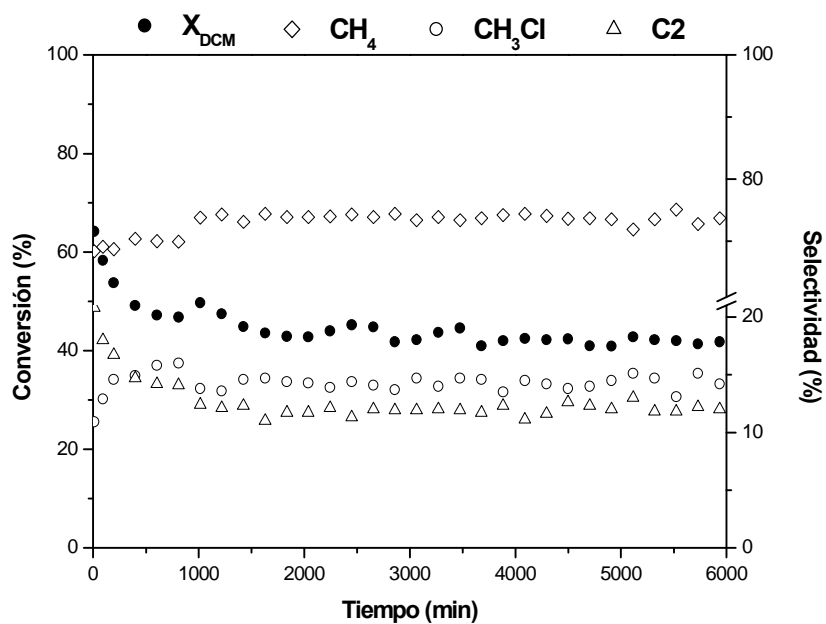


Figura 6.1. Resultados del ensayo de estabilidad del catalizador CECLI-0,5.
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\phi_p = 0,25\text{-}0,5\text{ mm}$)

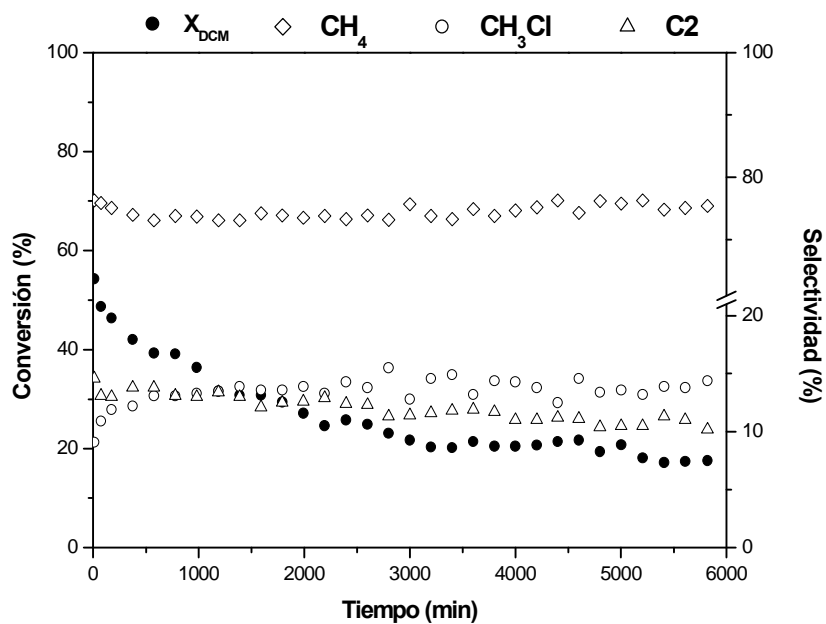


Figura 6.2. Resultados del ensayo de estabilidad del catalizador E2F.
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\phi_p = 0,25\text{ - }0,5\text{ mm}$)

En ambos casos, se observa una reducción importante de la actividad en un periodo de tiempo relativamente corto, situación más acusada en el caso del catalizador preparado en el laboratorio. No obstante, éste muestra un comportamiento más estable a partir de unas 15 horas de uso, manteniéndose la conversión de DCM en valores más altos que los obtenidos con el comercial.

Con ambos catalizadores el producto mayoritario fue el metano, obteniéndose en menor proporción monoclorometano y etano. Cabe señalar, que con el catalizador CECLI-0,5 se detectó una pequeña concentración de etileno en la corriente de salida, a partir de unas 15 horas de reacción. El esquema de reacción presentado en la Figura 5.11 contempla la formación de este compuesto a través de la especie intermedia CH_2^{**} . Sin embargo, aunque, como se discutió en el Capítulo 4, un elevado número de centros activos libres en el catalizador y una elevada proporción de Pd^{n+} parecen favorecer la formación de compuestos de más de un átomo de carbono a partir de la especie CH_2^{**} , el etileno sólo se detecta cuando el número de centros activos disponibles en el catalizador decrece sensiblemente, y su concentración a la salida del reactor parece aumentar a medida que éstos van disminuyendo. Este resultado puede explicarse considerando que en presencia de un elevado número de centros se favorece la hidrogenación de etileno a etano en las condiciones de reacción, mientras que cuando la concentración de centros activos es baja, parte del etileno no resulta hidrogenado, apareciendo en este caso en la corriente de salida. En base a la estrecha relación que parece existir entre el etano y el etileno producidos, se decidió considerar la concentración y la selectividad de manera conjunta para ambos.

Aunque a partir de unas 15 horas de reacción se alcanza una mayor estabilidad en la concentración de los productos de reacción con el catalizador CECLI-0,5, la evolución de los mismos sigue tendencias bastante similares con los dos catalizadores.

La selectividad hacia algunos de los productos de reacción varía a lo largo del periodo inicial. Así, la selectividad a monoclorometano aumenta durante las primeras 15 horas, mientras que la correspondiente a etano/etileno sufre un descenso en este periodo. La selectividad a metano no varía de manera importante en ninguno de los dos casos durante las 100 horas de reacción. En el caso del catalizador E2F la selectividad a etano

y monoclorometano siguen una tendencia similar, aunque con variaciones menos pronunciadas que con el catalizador preparado.

Estos resultados sugieren que la acusada pérdida de actividad de los catalizadores durante el periodo inicial afecta de manera desigual a las distintas reacciones implicadas en el proceso, sufriendo mayor desactivación aquellos centros sobre los que tiene lugar la formación de metano, etano y etileno, es decir, aquellos en los que se forma la especie intermedia CH_2^{**} .

Cabe destacar que el balance de carbono se cierra peor en los ensayos con el catalizador E2F. Como se discutirá más adelante, este resultado puede estar relacionado con una mayor adsorción sobre su superficie de algunas especies implicadas en la reacción, así como con la formación de coque.

6.1.2. Modificación de las propiedades de los catalizadores con el tiempo de uso

Con el fin de relacionar la evolución de la actividad de los catalizadores con sus propiedades físico-químicas se realizaron algunos análisis de caracterización de los mismos antes y después de utilizarse durante 100 horas en la reacción de hidrodechloración de DCM. Los catalizadores usados se identificaron siguiendo la misma nomenclatura utilizada para los de partida, añadiendo una U (CECLI-0,5U y E2FU).

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, mantienen la misma forma en los catalizadores usados y en los originales y se sitúan muy próximas en cuanto al volumen de N_2 adsorbido a distintas presiones relativas, lo que revela la inexistencia de cambios sustanciales en la estructura porosa. Las características más importantes se resumen en la Tabla 6.1.

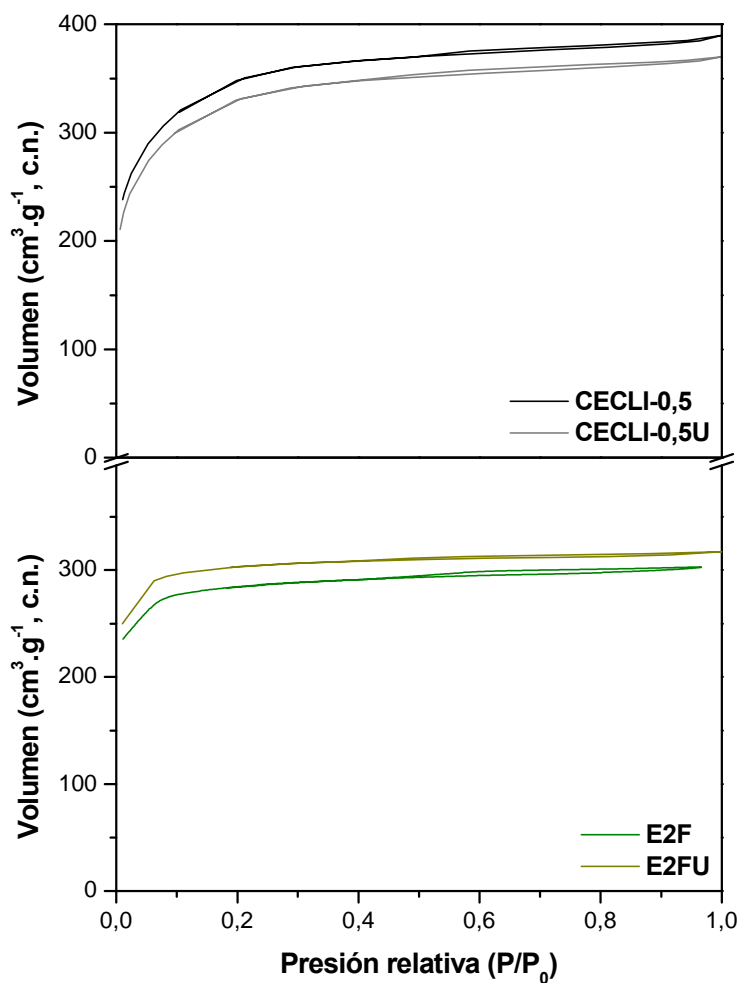


Figura 6.3. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores CECLI-0,5 y E2F (originales y usados).

Tabla 6.1. Propiedades texturales de los catalizadores CECLI-0,5 y E2F (frescos y usados).

CATALIZADOR	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_t ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporo}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}, \text{c.n.}$) $\varnothing < 2 \text{ nm}$	V_{mesoporo} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}, \text{c.n.}$) $2 < \varnothing < 50 \text{ nm}$	$V_{\text{macroporo}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}, \text{c.n.}$) $\varnothing > 50 \text{ nm}$
CECLI-0,5	1201	27	0,558	0,041	0,258
CECLI-0,5U	1145	27	0,529	0,032	0,228
E2F	951	17	0,433	0,017	0,133
E2FU	1005	16	0,469	0,016	0,137

El contenido en Pd, determinado mediante ICP-MS (Pd_t) se muestra en la Tabla 6.2. En ambos catalizadores el contenido en Pd es próximo al 0,5 % y no se observa pérdida de metal tras 100 horas de reacción, lo que indica que en las condiciones de operación empleadas no se produce la formación de especies volátiles.

La Tabla 6.2 recoge también la proporción relativa de C, O, Pd y Cl superficial obtenida a partir del análisis por XPS de los sólidos, así como la relación entre Pd_{XPS} y Pd_t .

Tabla 6.2. Contenido en Pd, composición superficial y relación Pd_{XPS}/Pd_t en los catalizadores E2F y CECLI-0,5 antes y después de usados.

CATALIZADOR	Pd_t (%)	COMPOSICIÓN SUPERFICIAL (XPS)				Pd_{XPS}/Pd_t
		C (%)	O (%)	Pd (%)	Cl	
CECLI-0,5	0,47	93,8	5,7	0,5	---	1,1
CECLI-0,5U	0,48	92,2	5,8	1,3	0,7	2,7
E2F	0,5	82,6	11,1	6,3	---	13,7
E2FU	0,5	86,4	8,0	4,6	1,0	10,3

Como puede observarse en la Tabla 6.2 la proporción de Pd determinado por XPS (Pd_{XPS}) en el catalizador E2F es muy superior a la que representa este elemento en el total del sólido. Por el contrario, en el catalizador preparado en el laboratorio, el contenido de Pd_{XPS} resulta similar al existente en toda la masa del sólido. Este resultado sugiere una distribución del Pd más homogénea en el catalizador CECLI-0,5, mientras que en el catalizador E2F el metal se encuentra fundamentalmente localizado en la parte más externa de la superficie de las partículas, accesible a la técnica de XPS. Estas diferencias podrían estar relacionadas con la estructura porosa de los carbones empleados en la preparación de los sólidos.

La mayor proporción de Pd_{XPS} en el catalizador comercial podría favorecer la reacción de hidrodecloración; sin embargo, la conversión inicial de DCM alcanzada con los catalizadores E2F y CECLI-0,5 fue similar. Como se discutirá más adelante, la actividad inicial de los catalizadores parece relacionada no solamente con la distribución del metal en el sólido, sino también con la relación de las especies Pd^0/Pd^{n+} en el

catalizador. Por otro lado, la distribución de Pd puede afectar al proceso de desactivación sufrido durante la reacción, siendo más sensible el Pd localizado en la superficie más externa, debido a la deposición de compuestos poliméricos formados durante la reacción.

En los catalizadores usados se detecta cloro por XPS, lo que confirma la adsorción de compuestos clorados sobre la superficie. Como se discutió en el Capítulo 3 de esta Memoria, el propio diclorometano experimenta una importante quimisorción a la temperatura de reacción.

La deconvolución de los picos correspondientes al C 1s y O 1s obtenidos por XPS, permitió determinar la distribución de los grupos superficiales de carbono y oxígeno en la superficie de los catalizadores. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 6.3 y 6.4, respectivamente.

La mayor proporción de enlaces tipo C-C en la superficie del catalizador CECLI-0,5 (Tabla 6.3) resulta coherente con la menor proporción de oxígeno analizada por XPS (Tabla 6.2). Estas diferencias podrían influir en el entorno electrónico de la fase activa, dando lugar a una distribución diferente de las especies Pd^0 y Pd^{n+} presentes en la superficie del catalizador.

Tabla 6.3. Distribución relativa del C superficial por grupos funcionales en los catalizadores ensayados antes y después de la reacción.

CATALIZADOR	GRUPOS FUNCIONALES (%)			
	C-C	Alcoholes y éteres	Carbonilos	Carboxílicos y ésteres
CECLI-0,5	62,4 (284,7eV)	21,2 (285,8eV)	9,2 (287,8 eV)	7,2 (290,2eV)
CECLI-0,5U	66,3 (284,5eV)	21,5 (285,9eV)	6,3 (288,1 eV)	6,0 (290,0eV)
E2F	50,5 (284,5eV)	30,7 (285,8eV)	9,5 (288,2 eV)	9,4 (290,4eV)
E2FU	63,5 (284,2eV)	23,2 (285,2eV)	7,0 (287,6eV)	6,4 (290,2eV)

El catalizador preparado en el laboratorio no muestra cambios significativos en la distribución del C superficial al cabo de 100 horas de uso. En el catalizador comercial, sin embargo, si se observa un cambio sustantivo de C en agrupaciones del tipo C-C. Esta

diferencia podría deberse a una mayor adsorción de especies con más de un átomo de carbono sobre el Pd más externo, bloqueando centros activos y desactivando en mayor medida este catalizador. La mayor proporción de Pd sobre la superficie más externa del catalizador E2F, podría explicar que la formación y adsorción de las citadas especies se produzca en mayor medida en este catalizador.

Como puede observarse en la Tabla 6.4, la distribución por grupos funcionales del oxígeno superficial no muestra diferencias importantes entre los dos catalizadores de partida, pero al cabo de 100 horas de uso se aprecia un incremento significativo de la proporción relativa de grupos carbonilo y quinona y una disminución de grupos carboxilo. Estas modificaciones pueden relacionarse con el ambiente reductor, rico en H₂, en que transcurre el proceso.

Tabla 6.4. Distribución relativa del O superficial por grupos en los catalizadores ensayados antes y después de la reacción.

CATALIZADOR	GRUPOS FUNCIONALES (%)			
	Carbonilos y quinonas	Lactonas, anhídridos, fenoles y éteres	Carboxílicos	Agua quimisorbida
CECLI-0,5	13,9 (531,1eV)	47,6 (532,8eV)	29,9 (533,9eV)	8,6 (536,2eV)
CECLI-0,5U	27,0 (531,3eV)	46,2 (532,9eV)	19,4 (534,1eV)	7,4 (535,7eV)
E2F	14,9 (530,6eV)	43,3 (532,6eV)	28,3 (533,9eV)	13,6 (536,2eV)
E2FU	25,1 (531,1eV)	39,4 (532,8eV)	23,4 (533,8eV)	12,1 (535,6eV)

La deconvolución de la región correspondiente al Pd 3d del espectro XP permitió determinar la proporción de las especies de Pd presentes en la superficie catalítica. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 6.5.

La relación Pd⁰/Pdⁿ⁺ es mayor en el catalizador comercial, con un valor de 1,6, frente a 1,0 del preparado. Como ya se discutió en el Capítulo 4 de esta Memoria, una mayor proporción de la especie Pdⁿ⁺ parece favorecer la reacción de hidrodecloración, así como la selectividad a productos de C₂ (etano y etileno). Sin embargo, la mayor distribución del metal en la superficie más externa en el caso del catalizador comercial,

podría compensar la menor proporción de especie electrodeficiente de Pd contenida en el mismo, obteniéndose conversiones iniciales muy parecidas en ambos casos.

Tabla 6.5. Distribución relativa de especies de Pd en los catalizadores ensayados, obtenida por XPS.

CATALIZADOR	ESPECIES DE Pd			
	Pd ⁰		Pd ⁿ⁺	
	E. de ligadura (eV)	(%)	E. de ligadura (eV)	(%)
CECLI-0,5	336,2 y 341,4	50,3	338,1 y 343,2	49,7
CECLI-0,5U	335,7 y 340,9	55,5	337,5 y 342,7	44,5
E2F	335,6 y 340,8	60,9	337,5 y 342,9	39,1
E2FU	335,3y 340,5	73,2	336,9 y 342,2	26,8

Al cabo de 100 horas de uso, aumenta, en ambos catalizadores, la proporción de Pd⁰ y disminuye la de Pdⁿ⁺, con lo que crece la relación Pd⁰/Pdⁿ⁺, lo que puede constituir una de las causas de desactivación.

La observación de los catalizadores E2F y CECLI-0,5 por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) proporciona información sobre la distribución del Pd en cada uno de los catalizadores. Las Figuras 6.4 y 6.5 muestran algunas de las micrografías más representativas de los catalizadores de partida. En ellas se aprecia la estructura turbostrática del carbón activo soporte y pueden distinguirse partículas de Pd. El tratamiento de estas imágenes mediante transformada de Fourier permitió identificar la familia de planos [110] correspondiente al Pd, cuyas distancias y ángulos entre planos son características de este elemento.

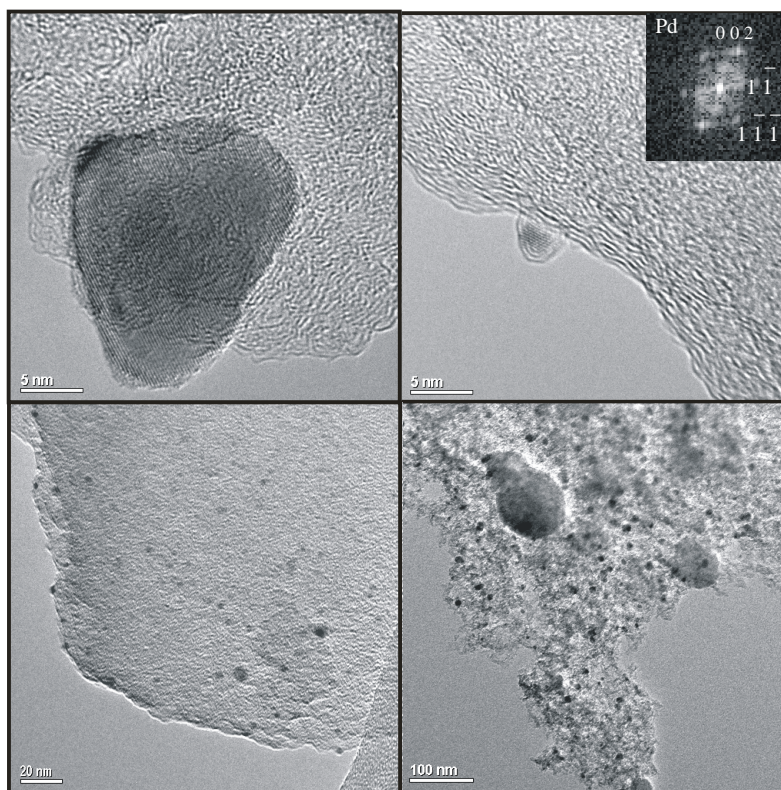


Figura 6.4. Micrografías obtenidas por HRTEM del catalizador CECLI-0,5.

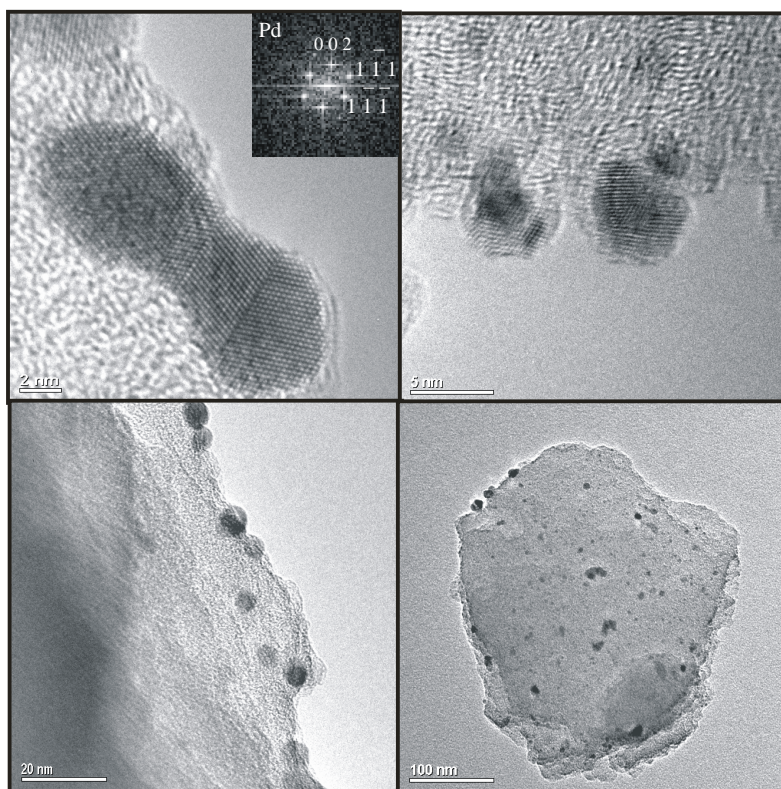


Figura 6.5. Micrografías obtenidas por HRTEM del catalizador E2F.

La distribución de tamaños de partículas del Pd presente en los dos catalizadores estudiados se determinó a partir de la medida de un número representativo de partículas de metal (> 200) en las imágenes de HRTEM, considerando para ello únicamente las partículas que pudieron identificarse como tales ($d < 24$ nm). Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 6.6 y 6.7. Las distribuciones obtenidas presentan diferencias. Así, el catalizador preparado en el laboratorio muestra una proporción mayoritaria de partículas con diámetros comprendidos entre 2 y 4 nm, mientras que en el comercial predominan las partículas con diámetros algo mayores, entre 4 y 6 nm, observándose también proporciones importantes de partículas con diámetros de 2 a 4 nm y de 6 a 8 nm.

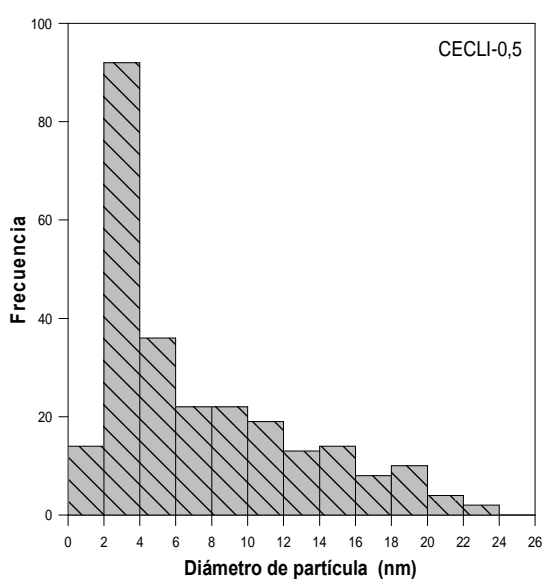


Figura 6.6. Distribución del tamaño de las partículas de Pd en el catalizador CECLI-0,5.

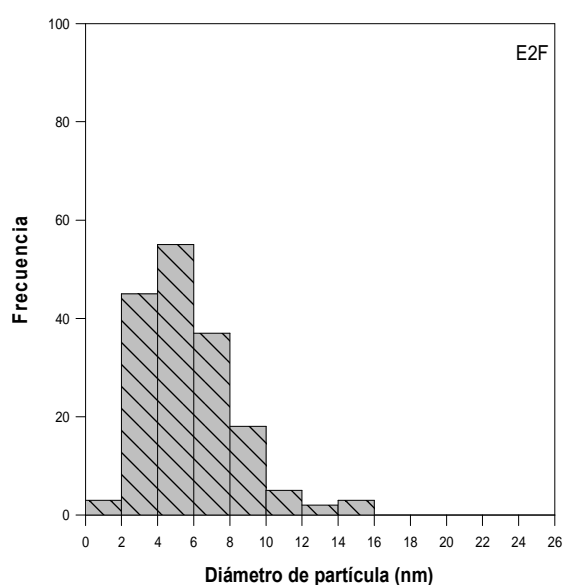


Figura 6.7. Distribución del tamaño de las partículas de Pd en el catalizador E2F.

El mismo análisis por HRTEM aplicado a los catalizadores usados (Figuras 6.8 y 6.9) no reveló variaciones sustantivas en la distribución del tamaño de partícula del Pd. Esto permite descartar la sinterización del metal como una de las causas de desactivación.

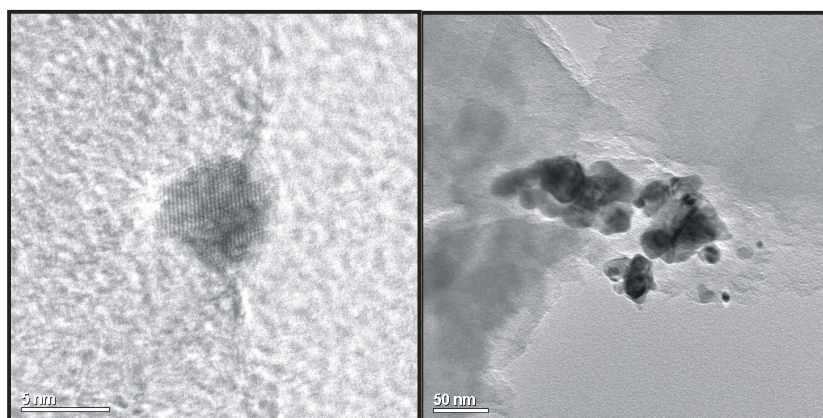


Figura 6.8. Micrografías obtenidas por HRTEM del catalizador CECLI-0,5U.

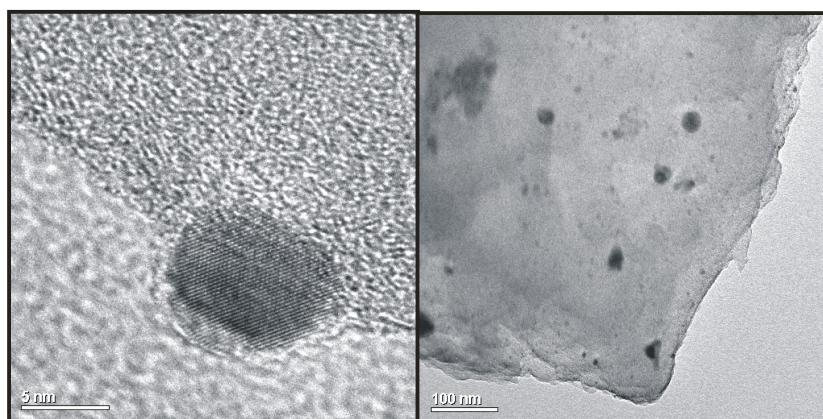


Figura 6.9. Micrografías obtenidas por HRTEM del catalizador E2FU.

La ausencia significativa de sinterización del metal mostrada en las micrografías de HRTEM se corroboró en un ensayo realizado con el catalizador comercial. En dicho ensayo, se analizó en primera instancia la actividad inicial del catalizador, fijando las condiciones de operación de acuerdo a las indicadas en la Tabla 3.9 de esta Memoria. A continuación se sustituyó la alimentación de DCM y H_2 por N_2 , manteniendo el catalizador en esta atmósfera, a 250 °C, durante 50 horas. Transcurrido este periodo, se volvió a analizar la actividad del catalizador en condiciones de reacción durante 2 horas. Se sustituyó de nuevo la alimentación de DCM y H_2 por N_2 y se mantuvo el catalizador 50 horas más en atmósfera inerte, periodo tras el cual se volvió a analizar su actividad en la reacción. Los resultados de actividad obtenidos a los tiempos $t_{inicial}$, t_{50h} y t_{100h} del ensayo se muestran en forma de barras en la Figura 6.10. Para facilitar la comparación, en dicha figura se muestran también los datos correspondientes al ensayo de estabilidad realizado con este catalizador y previamente recogidos en la Figura 6.2.

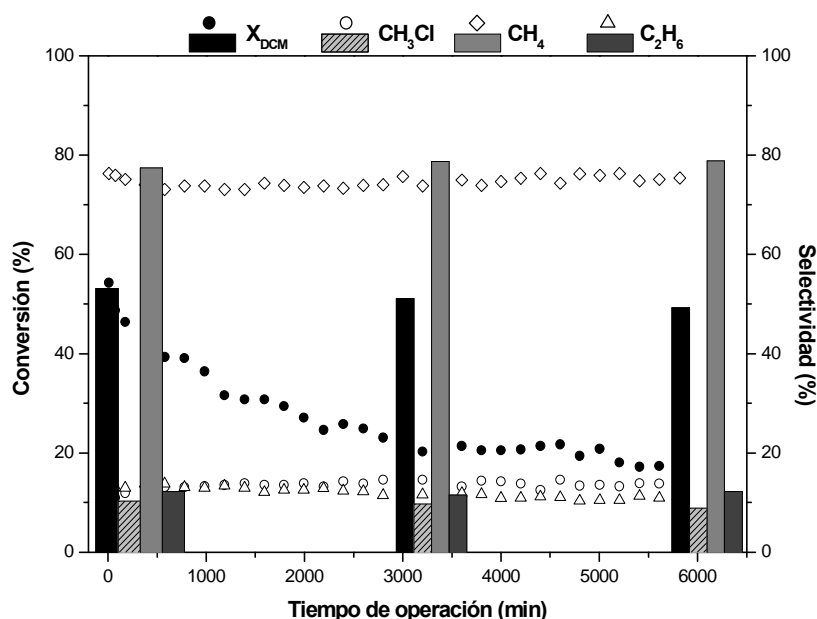


Figura 6.10. Actividad del catalizador E2F a tiempo t_{inicial} , t_{50h} y t_{100h} en el ensayo realizado en atmósfera de N_2 (barras). Comparación con el ensayo de estabilidad (puntos).

6.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PROCESO EN LA DESACTIVACIÓN

En esta sección se analiza la evolución de la actividad de los catalizadores con el tiempo de uso, en relación con dos de las variables de operación más significativas: temperatura de reacción y relación molar H_2/DCM . Asimismo, se estudia la influencia de algunas de las condiciones de preparación de los catalizadores: precursor de Pd, carbón activo empleado como soporte y contenido en metal. Por último se investiga la etapa previa de reducción de los catalizadores en relación con su estabilidad.

6.2.1. Influencia de la temperatura sobre la estabilidad de los catalizadores

Se estudia el efecto de la temperatura de reacción sobre la evolución de la actividad, empleando, en este caso, el catalizador comercial. Se ha ensayado el intervalo entre 225 y 275 °C, fijando las restantes condiciones de operación en los valores seleccionados en el Capítulo 3.2.3 de esta Memoria, que, para facilitar la lectura se recogen en los pies de figura de las gráficas que se presentan a continuación.

La Figura 6.11 muestra la evolución de la conversión de DCM con el tiempo de operación para las tres temperaturas estudiadas. Como ya se comentó en el Capítulo 3, la

conversión inicial de diclorometano aumenta con la temperatura de reacción. Sin embargo, tal como se puede observar en la Figura 6.11, a 275 °C la actividad decae más rápidamente, situándose la conversión por debajo de los valores obtenidos a temperaturas inferiores, a partir de unas 30 h de operación.

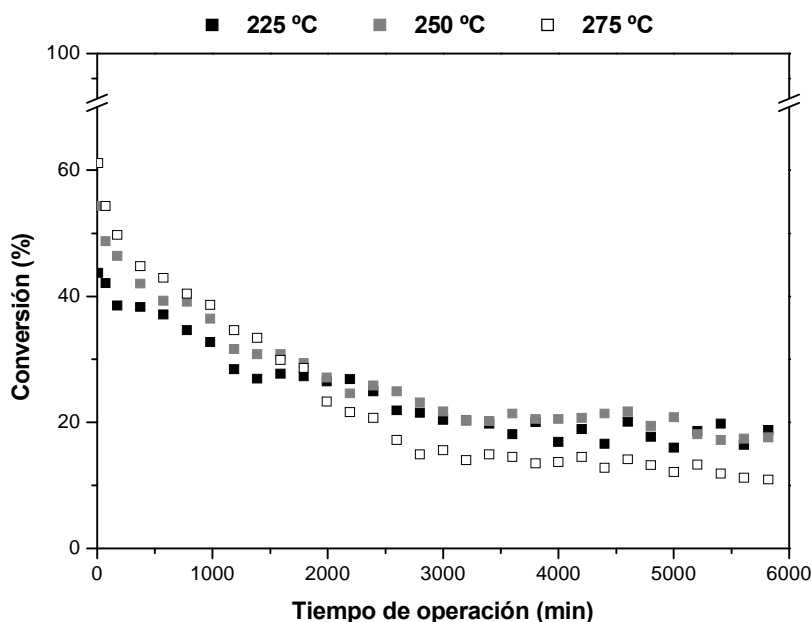


Figura 6.11. Evolución de la conversión de DCM con el tiempo de operación a distintas temperaturas.

($P = 1 \text{ atm}$, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$)

Por lo tanto, el aumento de la temperatura de operación supone una desactivación más rápida del catalizador comercial, lo que mantiene la consistencia de las hipótesis señaladas en la bibliografía como causas de desactivación, ya que los fenómenos considerados como tales se ven favorecidos por un aumento de la temperatura de reacción. Este resultado permite concluir que, a pesar de alcanzarse valores de conversión inicial de diclorometano más altos a mayor temperatura, la importante desactivación observada a 275 °C sugiere la conveniencia de trabajar a menores temperaturas de operación, con lo que, además, se beneficiaría el coste energético del proceso.

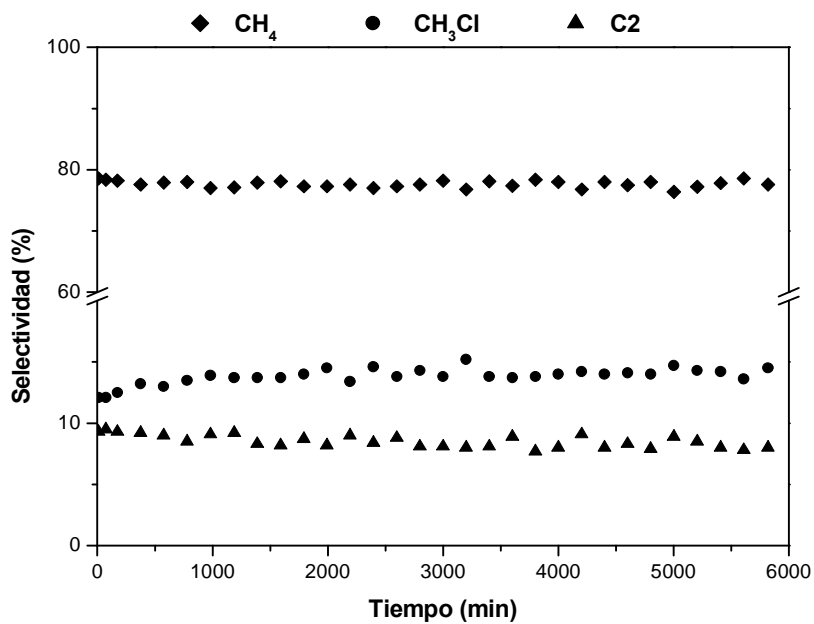


Figura 6.12. Selectividad a los productos de reacción a 225 °C.
(P = 1 atm, τ = 1,7 kg.h.mol⁻¹, C_{DCM0} = 1000 ppmv, H₂/DCM = 100, Ø_p = 0,25 - 0,5 mm)

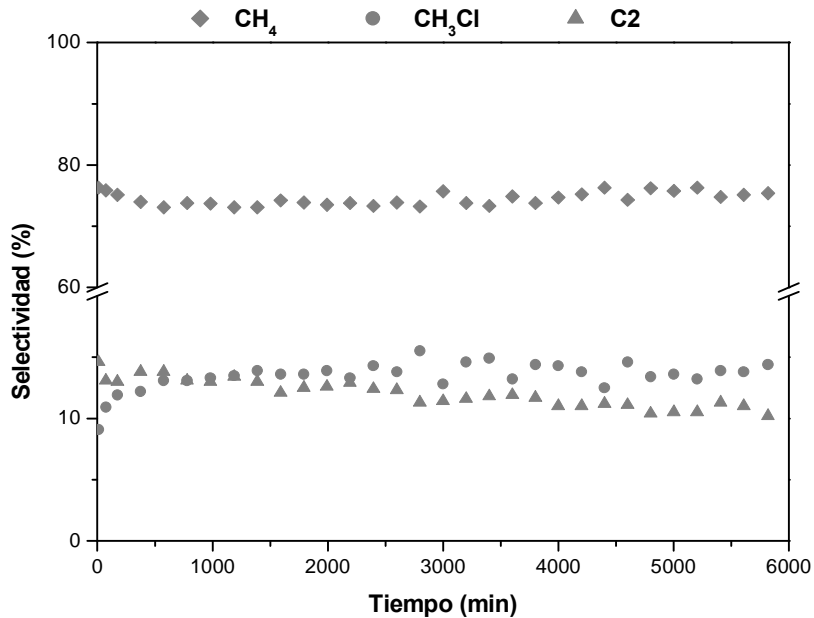


Figura 6.13. Selectividad a los productos de reacción a 250 °C.
(P = 1 atm, τ = 1,7 kg.h.mol⁻¹, C_{DCM0} = 1000 ppmv, H₂/DCM = 100, Ø_p = 0,25 - 0,5 mm)

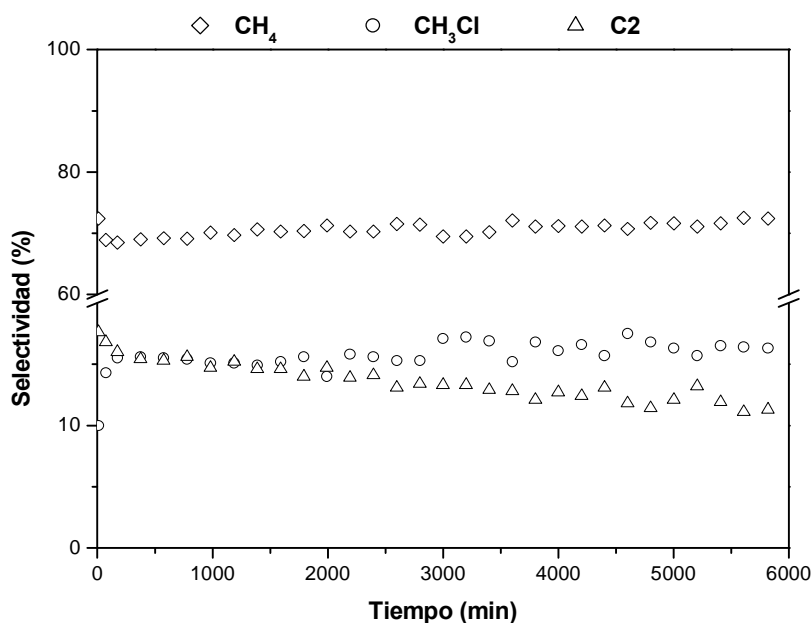


Figura 6.14. Selectividad a los productos de reacción a 275 °C.
($P = 1$ atm, $\tau = 1,7$ kg.h.mol⁻¹, $C_{\text{DCM}0} = 1000$ ppmv, $H_2/\text{DCM} = 100$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5$ mm)

La desactivación del catalizador parece afectar en mayor grado a la formación de compuestos C2 para las tres temperaturas estudiadas, disminuyendo la concentración de este compuesto en la corriente de salida del reactor en mayor proporción que la de los productos de reacción C1. Por lo tanto, la desactivación del catalizador lleva aparejada una disminución de la selectividad hacia compuestos de más de un átomo de carbono, lo que sugiere que los centros activos donde tiene lugar la dimerización de la especie CH_2^{**} son especialmente susceptibles a la desactivación.

6.2.2. Influencia de la relación molar H_2/DCM sobre la estabilidad de los catalizadores

La influencia de la relación molar H_2/DCM en la estabilidad de los catalizadores en la HDC de diversos compuestos clorados en fase gas, ha sido estudiada por algunos autores, observando que en general la pérdida de actividad de los catalizadores con el tiempo es menor cuando el H_2 está presente en el medio en mayor proporción (Wiersma et al., 2001; Ordoñez et al., 2003). Esta conclusión ha sido confirmada en nuestro caso en experimentos de 100 horas, con el catalizador comercial, a dos relaciones molares H_2/DCM (100 y 500). La Figura 6.15 muestra los resultados obtenidos. En ella puede verse como un aumento de la relación H_2/DCM , es decir de la presión parcial de H_2 en el

reactor, se traduce, no sólo en mayores conversiones iniciales, sino también en una menor velocidad de desactivación del catalizador.

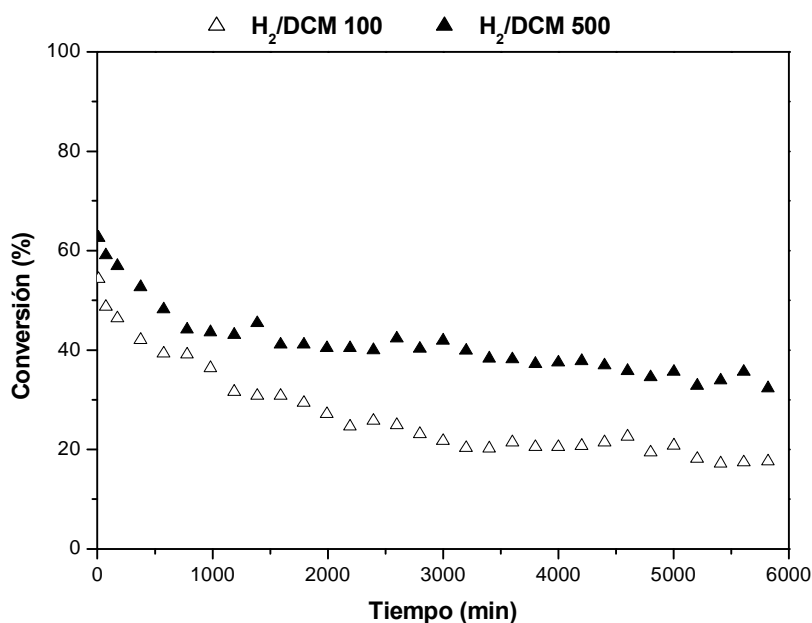


Figura 6.15. Influencia de la relación H₂/DCM en la evolución de la conversión de DCM.
(T = 250 °C, P = 1 atm, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$)

El aumento de la concentración de H₂ en el medio de reacción favorece la formación de los productos de reacción con un solo átomo de carbono, como puede verse por los resultados que se muestran en las Figuras 6.16 y 6.17. Como puede verse, la formación de compuestos C2 se encuentra favorecida cuanto menor es la relación molar H₂/DCM, especialmente durante el periodo de mayor actividad del catalizador. El aumento de la cantidad de H₂ en la corriente gaseosa favorece su disponibilidad sobre el catalizador, y por tanto, la hidrogenación de la especie CH₂^{**}, lo que disminuye las posibilidades de formación de etano, etileno o productos oligómeros de tipo (CH₂)_n.

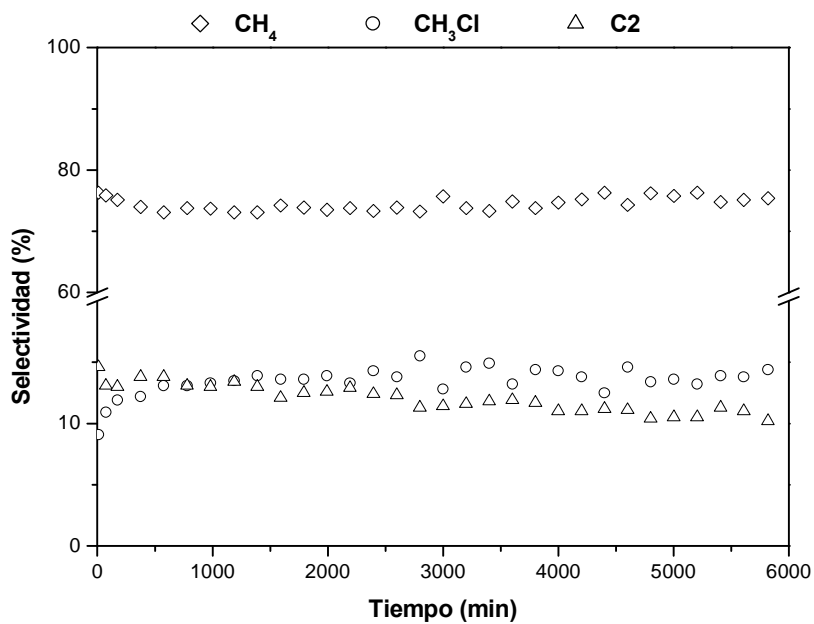


Figura 6.16. Selectividad a los productos de reacción a una relación molar H_2/DCM de 100.
($T = 250\text{ }^{\circ}C$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{DCM0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

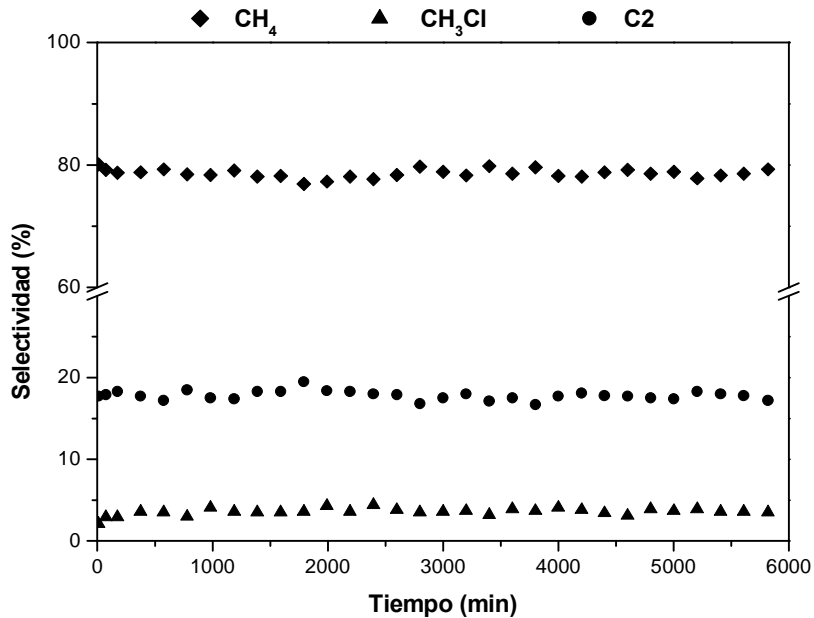


Figura 6.17. Selectividad a los productos de reacción a una relación molar H_2/DCM de 500.
($T = 250\text{ }^{\circ}C$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $C_{DCM0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

Los resultados obtenidos pueden justificarse en base al esquema de reacción propuesto en esta Memoria. De esta manera, el aumento de la relación de H_2/DCM favorece la adsorción de hidrógeno sobre los centros activos del catalizador, lo que facilitaría la transformación de las especies adsorbidas CH_2Cl^* y CH_2^{**} para formar los correspondientes productos hidrogenados CH_3Cl y CH_4 . A su vez, la mayor ocupación de los centros activos del catalizador por el hidrógeno, podría dificultar la dimerización de la especie intermedia CH_2^{**} , reduciéndose así la cantidad de compuestos C2 formados.

La menor desactivación del catalizador al aumentar la concentración de hidrógeno presente en el reactor, junto con la baja selectividad a compuestos C2 obtenida en dichas condiciones, sugiere que la pérdida de actividad se encuentra relacionada con la formación de los productos de reacción C2 y superiores, probablemente debido a su adsorción sobre los centros activos del catalizador. Esta hipótesis está de acuerdo con lo propuesto por otros autores (Dodson et al., 1978), que relacionan la desactivación observada durante el proceso de HDC con la deposición de compuestos poliméricos hidrocarbonados (coque) que bloquean los centros activos del catalizador.

6.3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LA ESTABILIDAD DE LOS MISMOS

Las condiciones de preparación de los catalizadores afectan, tanto a la actividad inicial mostrada por los mismos, como a su evolución con el tiempo de uso. En esta sección se estudia la influencia que ejercen en la estabilidad de los catalizadores preparados en el laboratorio, el precursor de Pd y el carbón activo soporte. Las condiciones de reacción para los ensayos de actividad fueron las especificadas en el Capítulo 3.2.3 de esta Memoria.

6.3.1. Efecto del precursor de Pd

Como ya se discutió en el Capítulo 4, como sales de Pd se emplearon $PdCl_2$ (catalizador CECLI-1,2) y $Pd(NO_3)_2$ (catalizador CENI-1,2). La Figura 6.18 muestra la evolución de la conversión con tiempo de operación para ambos catalizadores. La conversión inicial con el catalizador preparado a partir de $PdCl_2$ es más del doble de la

obtenida con el catalizador preparado empleando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como precursor. Las diferencias de actividad entre ambos catalizadores resultaron evidentes a lo largo de las 100 horas de uso. Como ya se indicó en el Capítulo 4.2 de esta Memoria, la menor actividad del catalizador CENI-1,2 parece relacionada con una menor dispersión del Pd.

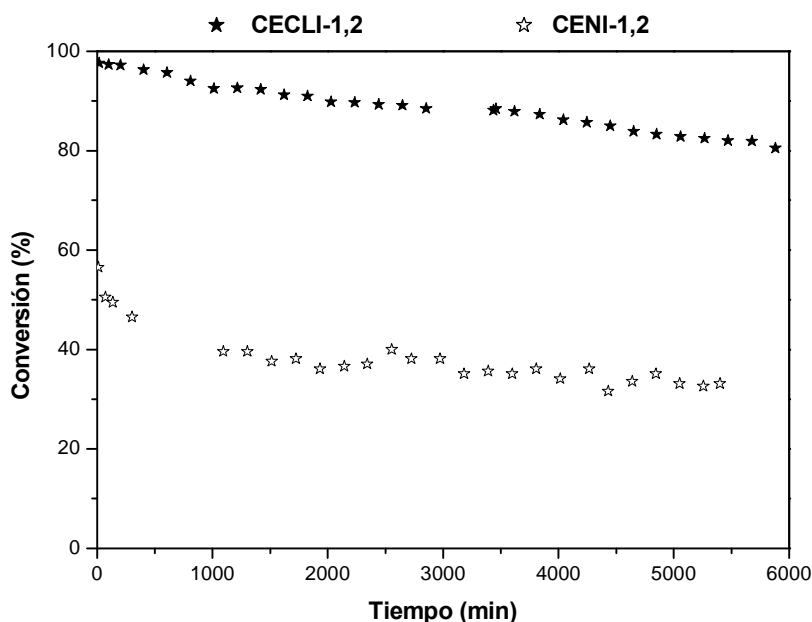


Figura 6.18. Influencia del precursor de Pd en la evolución de la conversión de DCM.
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

La desactivación de los catalizadores con el tiempo de uso muestra algunas diferencias, fundamentalmente durante las primeras 15 horas, periodo en el que el catalizador CENI-1,2 muestra una pérdida de actividad más acusada. Tras esta etapa parece mantenerse algo más estable que el catalizador CECLI-1,2, aunque siempre con valores de conversión de DCM sensiblemente inferiores a los obtenidos con éste.

La selectividad a los diferentes productos de reacción evoluciona de manera diferente con los dos catalizadores estudiados. Con el catalizador preparado a partir de PdCl_2 (Figura 6.19) se observa un ligero aumento de la selectividad a metano y monoclorometano con el tiempo de operación, en detrimento de la correspondiente a compuestos C2. Por su parte, con el catalizador CENI-1,2 (Figura 6.20), se observa una disminución acusada de la selectividad a compuestos C2 y metano en las primeras 10-15 h de operación, con el correspondiente aumento de la selectividad a CH_3Cl . Transcurrido este periodo se las selectividades permanecen estables hasta el final del ensayo ($\sim 90\text{ h}$).

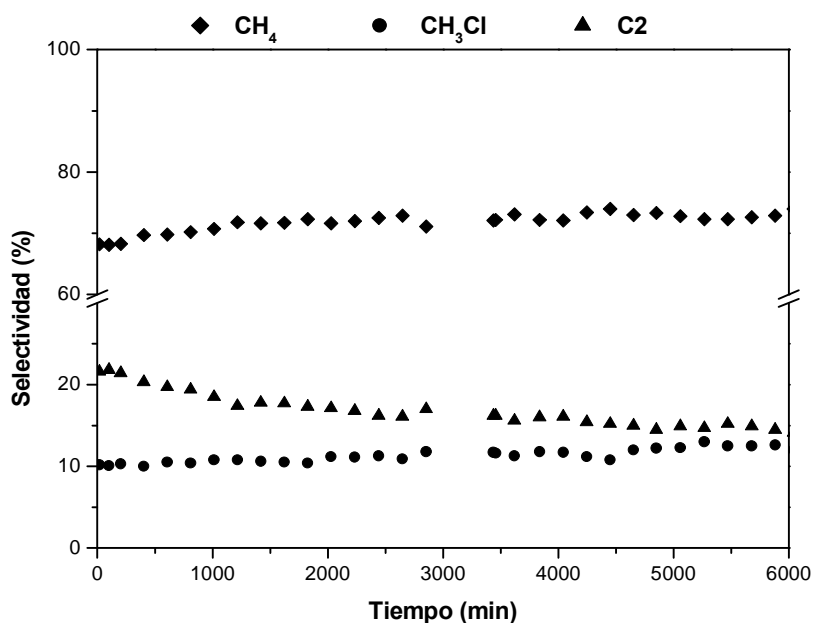


Figura 6.19. Distribución de los productos de reacción con el tiempo de uso para el catalizador CECLI-1,2.

(T = 250 °C, P = 1 atm, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$)

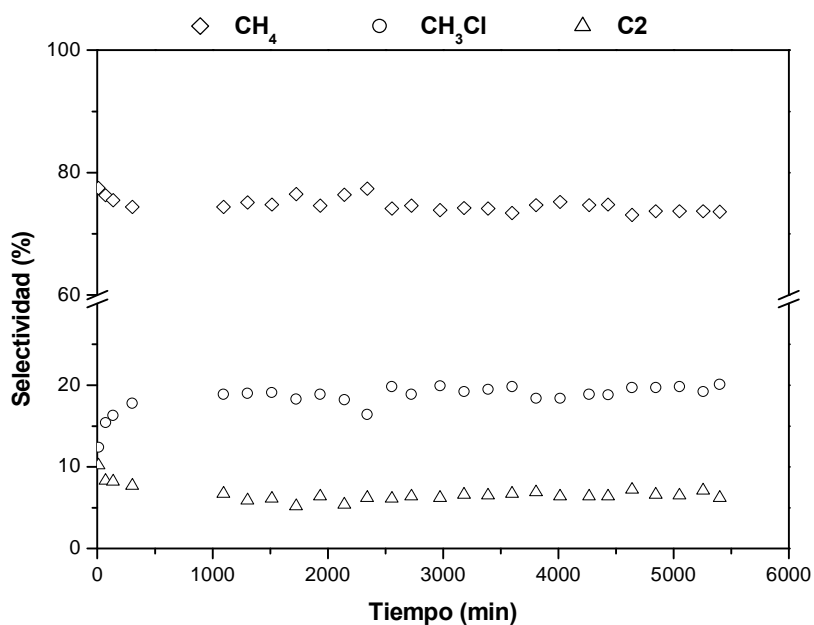


Figura 6.20. Distribución de los productos de reacción con el tiempo de uso para el catalizador CENI-1,2.

(T = 250 °C, P = 1 atm, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$)

La selectividad a compuestos C2 es mayor con el catalizador CECLI-1,2, en detrimento de la correspondiente a monoclorometano. Como se indicó en el Capítulo 5 de esta Memoria, este resultado puede relacionarse con la mayor concentración de centros activos libres en el catalizador CECLI-1,2 y la mayor proporción de especie electrodeficiente de Pd presente en el mismo. Ambos factores parecen tener que ver con la formación de especies C2 y superiores, ya que el aumento de la concentración de Pd^{n+} en el catalizador parece favorecer la formación de CH_2^{**} adsorbido (Mori et al., 2002).

La evolución de la selectividad hacia compuestos C2 con el tiempo de operación parece estar estrechamente relacionada con la desactivación experimentada por los catalizadores. De acuerdo con ello, parece razonable suponer que la cantidad de centros activos disponibles y la concentración de la especie Pd^{n+} en el sólido determinarán no solo la selectividad a etano, sino también la actividad del catalizador. Como se discutió en los apartados anteriores, el bloqueo de los centros activos (Pd^{n+}) por las especies C2 y superiores formadas parece ser una de las causas de la desactivación. Asimismo, el ambiente reductor durante el proceso de HDC parece disminuir la proporción de Pd^{n+} en los catalizadores. La facilidad de reducción de la especie Pd^{n+} dependerá del precursor utilizado en la preparación del catalizador, lo que explicaría las diferencias entre los catalizadores CECLI-1,2 y CENI-1,2 en cuanto a la evolución de la conversión de DCM con el tiempo de uso.

6.3.2. Efecto del contenido en Pd

En esta sección se comparan actividad y selectividad de los catalizadores CECLI-0,5 y CECLI-1,2 preparados en el laboratorio con contenidos del 0,5 y 1,2 % en Pd, respectivamente. La Figura 6.21 muestra la conversión de diclorometano obtenida en experimentos de 100 h de duración, con cada uno de estos catalizadores.

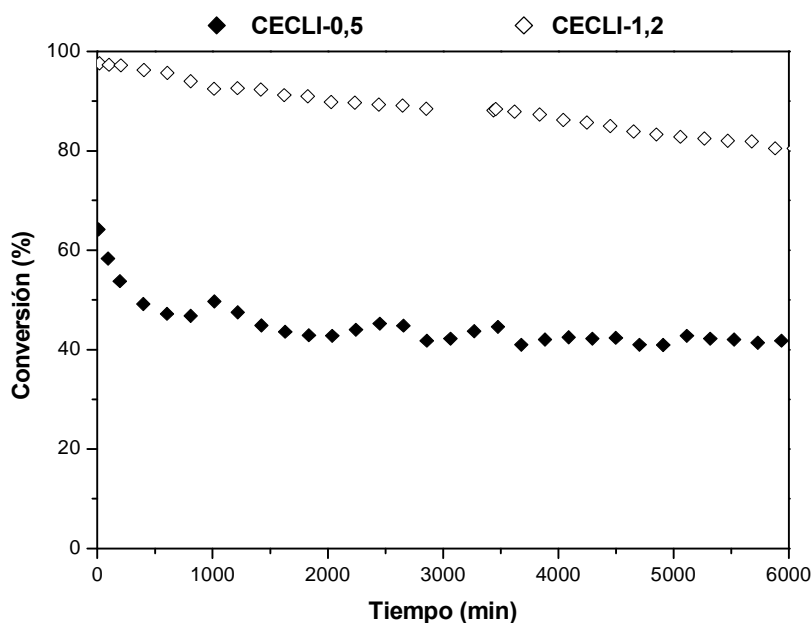


Figura 6.21. Influencia del contenido en Pd en la evolución de la conversión de DCM con el tiempo de uso.

($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

Como cabía, en principio, esperar, la conversión de DCM aumenta con el contenido en Pd, pero se observan algunas diferencias significativas en cuanto a su evolución en el tiempo. El catalizador con menor contenido en Pd muestra una pérdida de actividad sensiblemente más pronunciada durante las primeras horas de reacción y parece estabilizarse a partir de unas 15 - 20 horas, lo que no ocurre con el CECLI-1,2, que experimenta una desactivación continua a lo largo de todo el periodo ensayado.

La distinta tendencia observada con ambos catalizadores durante las primeras horas de reacción puede justificarse considerando que la concentración inicial de centros activos en el catalizador CECLI-1,2 se encuentra en exceso respecto al diclorometano alimentado. De esta manera, a pesar de que parte de los centros activos sufren una importante desactivación en las primeras horas de reacción, la concentración de centros libres resulta suficiente para alcanzar conversiones de DCM prácticamente totales.

Las Figuras 6.22 y 6.23 muestran la evolución de la selectividad a los diferentes productos durante las 100 horas de reacción, para cada uno de los catalizadores. La selectividad a etano y etileno se consideró de manera conjunta, ya que de acuerdo con la

hipótesis propuesta en el Capítulo 5, su formación se encuentra estrechamente relacionada.

La selectividad a metano resulta muy similar con ambos catalizadores a lo largo de todo el tiempo ensayado. En ambos casos se observa un aumento durante las primeras 15 - 20 horas, tiempo a partir del cual se estabiliza. En cuanto al monoclorometano, se observan algunas diferencias significativas, sobre todo durante las primeras horas. El catalizador con menor contenido en Pd presenta mayor selectividad hacia CH_3Cl durante todo el periodo ensayado, aunque las diferencias se van reduciendo hacia el final del mismo. Al contrario que para los dos productos comentados hasta ahora, la selectividad hacia compuestos C2 resulta algo mayor con el catalizador con mayor contenido en Pd, durante todo el tiempo ensayado.

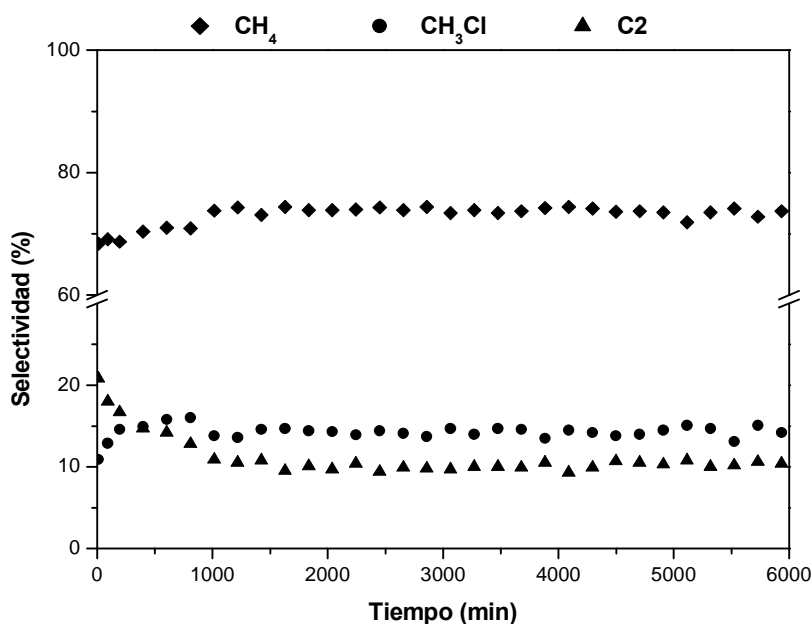


Figura 6.22. Influencia del contenido en Pd en la evolución de la selectividad hacia los distintos productos con el catalizador CECLI-0,5.

($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

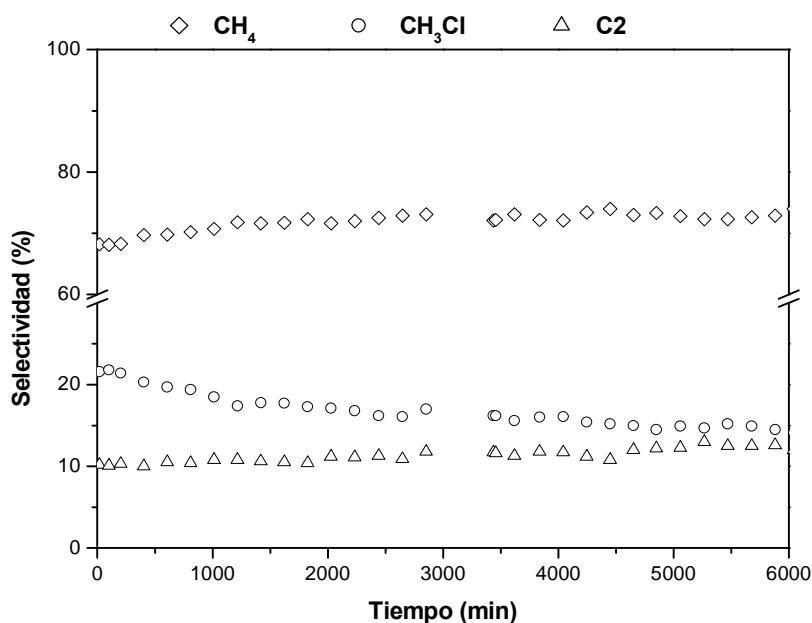


Figura 6.23. Influencia del contenido en Pd en la evolución de la selectividad hacia los distintos productos con el catalizador CECLI-1,2.

($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

Los resultados obtenidos pueden explicarse por una mayor concentración de la especie CH_2^{**} en la superficie del catalizador cuando el número de centros activos es mayor, lo que facilitaría la formación de productos C2 y superiores. Por otro lado, la disminución de la selectividad hacia estos compuestos, particularmente apreciable al principio, puede justificarse por la reducción de la especie Pd^{n+} en las condiciones de reacción, junto al bloqueo de los centros activos donde tiene lugar la dimerización de la especie CH_2^{**} , por adsorción de los productos formados.

Resulta interesante destacar que la formación de etileno sólo se observó al cabo de 15 h y únicamente con el catalizador con menor contenido en Pd. Este resultado es coherente con la hipótesis de que la aparición de etileno en la corriente de salida únicamente tiene lugar cuando la concentración de centros activos en el catalizador es baja. Por otro lado, parece razonable suponer que la formación de este compuesto, al igual que la del etano, se encuentra favorecida cuanto mayor es la concentración de la especie CH_2^{**} adsorbida, y por tanto, cuanto mayor sea la proporción de la especie Pd^{n+} en el catalizador.

6.3.3. Efecto del carbón activo empleado como soporte

El efecto del carbón activo empleado como soporte sobre la estabilidad de los catalizadores preparados, se analizó a partir de ensayos de 100 h de duración realizados con los catalizadores CECLI-0,5 y CCCLI-0,5, preparados empleando carbón activo de Erkimia y Chemviron, respectivamente.

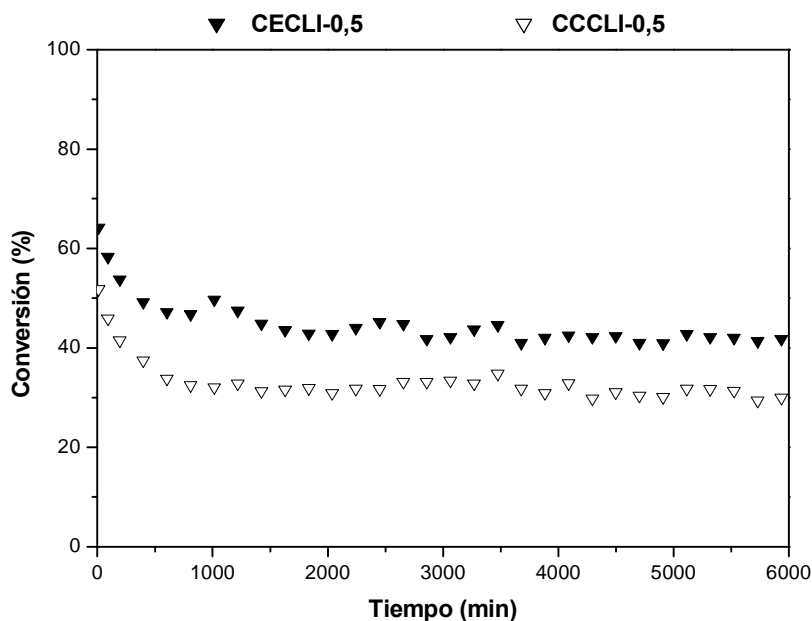


Figura 6.24. Evolución de la conversión de DCM con el tiempo de uso para los catalizadores CECLI-0,5 y CCCLI-0,5.

($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

Como muestra la Figura 6.24, la evolución de la conversión de DCM con el tiempo de operación resulta muy similar en ambos casos, observándose una pérdida de actividad muy acusada durante las primeras 15 horas y manteniéndose, a partir de ese momento, un valor de conversión de DCM prácticamente constante con ambos catalizadores. Como se comentó en capítulos anteriores, la diferencia de actividad entre los mismos parece relacionada con el menor número de centros activos disponibles en el catalizador CCCLI-0,5.

El metano constituye el producto de reacción mayoritario y en menor proporción se obtienen monoclorometano, etano y etileno (Figura 6.25). Se observa una disminución de la selectividad a etano durante el periodo inicial, lo que apoya la

hipótesis de una mayor sensibilidad a la desactivación por parte de los centros activos relacionados con su formación..

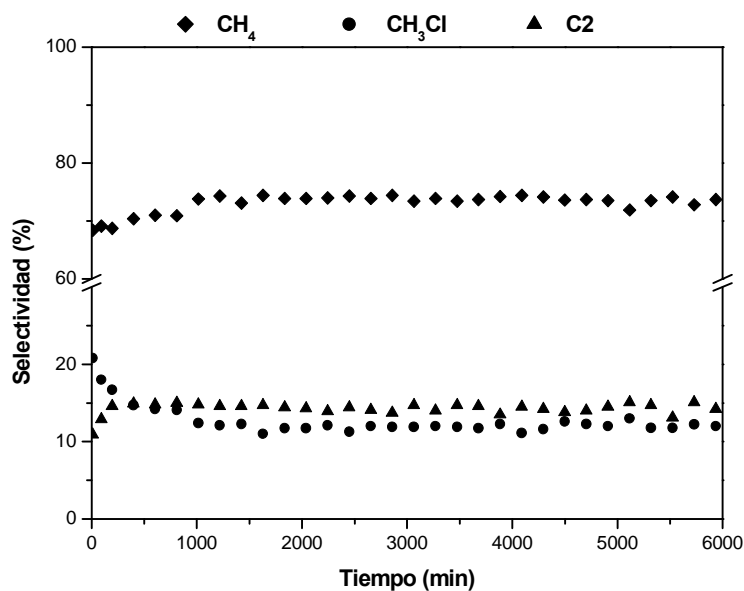


Figura 6.25. Evolución de la distribución de productos con el tiempo de uso para el catalizador CECLI-0,5.

(T = 250 °C, P = 1 atm, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$)

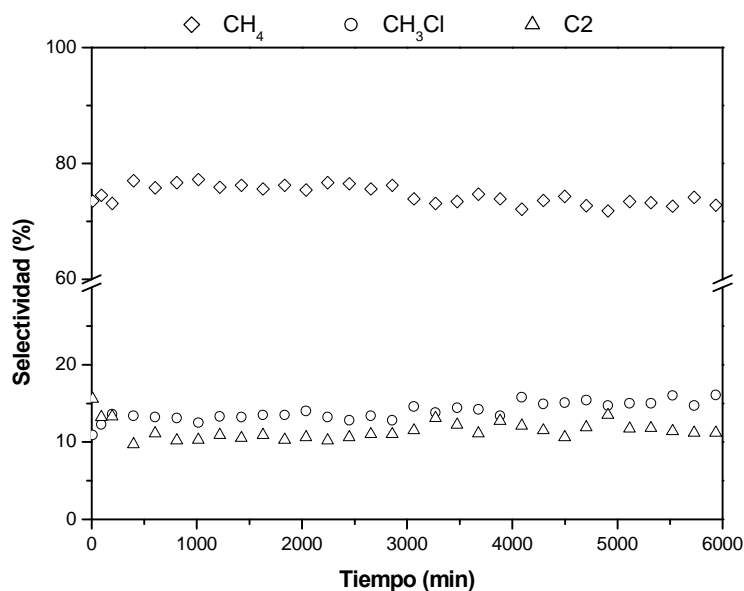


Figura 6.26. Evolución de la distribución de productos con el tiempo de uso para el catalizador CCCLI-0,5.

(T = 250 °C, P = 1 atm, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$)

6.3.4. Efecto de la reducción del catalizador sobre su comportamiento

Como ya se discutió en las secciones anteriores, la relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{n+}}$ parece tener efecto sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores estudiados. Con el fin de analizar esta hipótesis se llevaron a cabo varios ensayos en los que se comparó al comportamiento del catalizador CECLI-0,5 cuando se utiliza sin reducción previa y después de reducido a 250 °C y a 350 °C, durante 2 h, en ambos casos. Las condiciones de reacción se mantuvieron en los valores ya indicados en la Tabla 3.9.

La Figura 6.27 muestra la evolución de la conversión de DCM con el tiempo de operación. Como se puede observar, el catalizador sin prerreducción muestra una conversión inicial de DCM sensiblemente mayor y el aumento de la temperatura de reducción disminuye ligeramente la actividad inicial del catalizador.

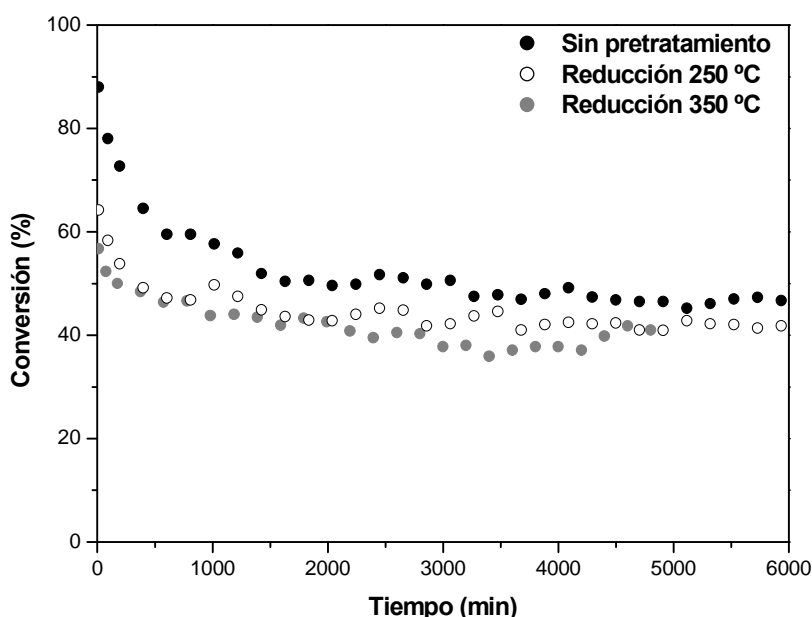


Figura 6.27. Efecto de la etapa previa de reducción en la actividad catalítica y su evolución en el tiempo de uso.

($T = 250\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

No obstante, el catalizador sin prerreducción experimenta una pérdida de actividad muy acusada en las primeras horas, de forma que, la conversión de DCM al final del ensayo (100 h) resulta próxima en los tres casos. Parece razonable asumir que el catalizador sin prerreducir experimenta en atmósfera rica en H_2 del reactor una transformación en la que la relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{n+}}$ aumenta. La hipótesis de que dicho

aumento afecta negativamente a la actividad resulta, pues, consistente con el resultado observado. No obstante, dado que existen otras causas de desactivación que podrían estar actuando con distinta intensidad en cada uno de los tres casos considerados, no cabe atribuir de forma concluyente a la citada relación un efecto determinante sin otras pruebas que permitan evaluar posibles diferencias en cuanto a la adsorción de DCM o la evolución de la dispersión del paladio.

La selectividad hacia los distintos productos de reacción se muestra prácticamente estable a partir de unas 10 - 15 h de operación en los tres ensayos realizados (Figuras 6.28-6.30). Como puede observarse, la evolución de la selectividad a metano con el tiempo de operación resulta muy similar en los ensayos realizados con o sin reducción previa del catalizador. Sin embargo, la etapa de prerreducción afecta a la selectividad hacia compuestos C_2 y CH_3Cl durante las primeras horas de operación. Así, cuando el catalizador no se somete al tratamiento previo de reducción, la selectividad inicial hacia productos C_2 es mayor, aunque las diferencias se reducen drásticamente en un espacio de tiempo de 10-15 h, a partir del cual los tres catalizadores muestran un comportamiento muy similar. Esta evolución de la selectividad resulta consistente con la hipótesis señalada en el sentido de que una menor relación Pd^0/Pd^{n+} pudiera favorecer la formación de compuestos C_2 .

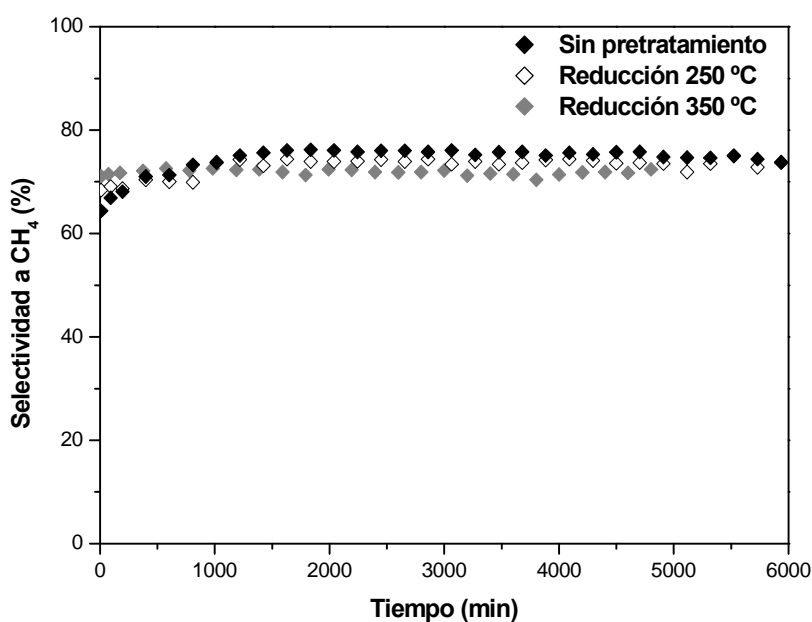


Figura 6.28. Efecto de la etapa previa de reducción en la evolución de la selectividad a CH_4 .
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $H_2/DCM = 100$, $C_{DCM0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

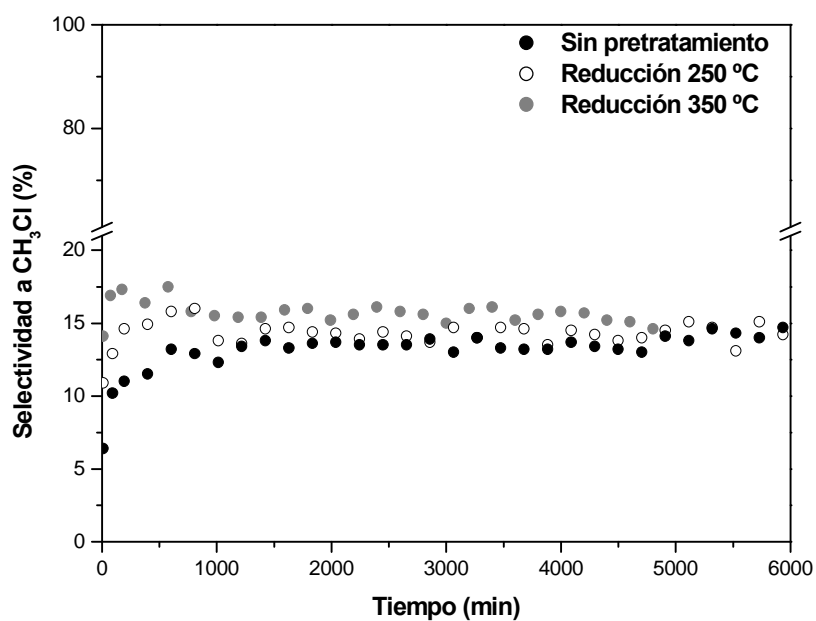


Figura 6.29. Efecto de la etapa previa de reducción en la evolución de CH_3Cl .
($T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

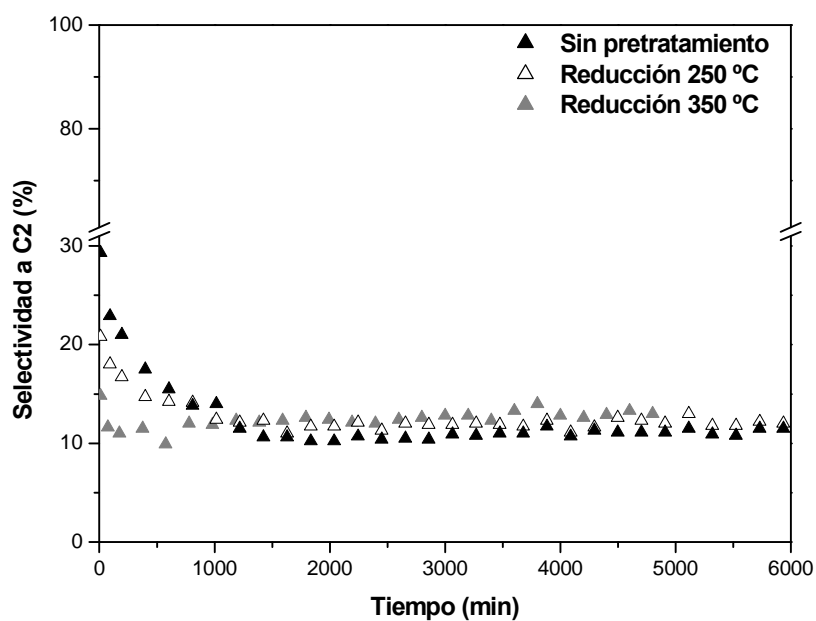


Figura 6.30. Efecto de la etapa previa de reducción en la evolución de la selectividad a compuestos C_2 .
($T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

6.3.5. Efecto de la adsorción de DCM en la actividad y estabilidad de los catalizadores

Como ya se ha señalado, la adsorción de los propios compuestos involucrados en la reacción de HDC de diclorometano sobre los centros activos de los catalizadores de Pd/CA constituye otra de las posibles causas que conducen a una pérdida de actividad de los mismos. La adsorción de dichos compuestos parece, a su vez, relacionada con la presencia de la especie $\text{Pd}^{\text{n}+}$ en el catalizador. En este apartado se analiza el efecto que puede tener la adsorción del compuesto de partida, DCM, sobre el catalizador. Los ensayos se realizaron con el catalizador CECLI-0,7, con un 0,7 % de Pd. Tras la etapa previa de reducción a 250°C durante 2h se comparó la actividad del catalizador con y sin una etapa inicial de adsorción de DCM previa a la reacción de HDC. Dicha etapa se llevó a cabo poniendo en contacto el catalizador con una corriente de 1000 ppmv de DCM en nitrógeno ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, c.n.), durante 2 horas, a una temperatura de 250 °C. Las condiciones de reacción se fijaron, de nuevo, en los valores recogidos en la Tabla 3.9.

La Figura 6.31 muestra la conversión de DCM a lo largo de 100 h de uso del catalizador. Como se puede observar, la eficacia de eliminación de DCM aumenta notablemente cuando el proceso se lleva a cabo sin adsorción previa de este compuesto. Por otro lado, la pérdida de actividad, en ambos casos, sigue tendencias similares, manteniéndose la diferencia inicial a lo largo de las 100 horas de reacción. En base a estos resultados parece lógico suponer que la adsorción de este compuesto sobre los centros activos produce un bloqueo parcial de los mismos.

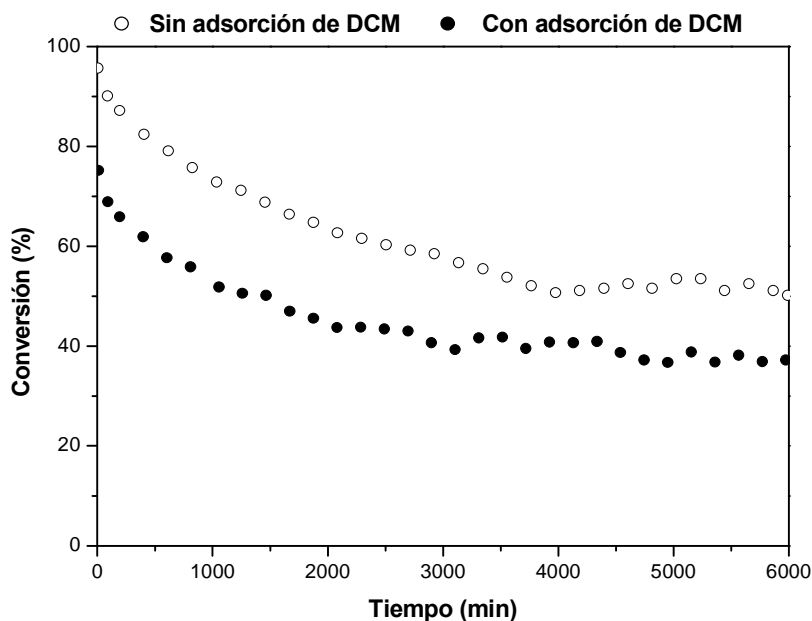


Figura 6.31. Efecto de la etapa previa de adsorción de DCM en la actividad catalítica.
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $H_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

Lógicamente, podría suponerse que la mayor conversión de DCM se debe a la propia adsorción del mismo, cuando ésta no se ha practicado con carácter previo al empleo del catalizador en la reacción. Esto explicaría las diferencias en los momentos iniciales, pero no el hecho de que se mantengan a lo largo de 100 h de operación, a menos que efectivamente el DCM adsorbido bloquee centros activos. Por otra parte, la menor concentración de los distintos productos de reacción cuando el catalizador se somete a la etapa previa de adsorción corrobora la desactivación del catalizador por el propio reactivo.

En cuanto a la selectividad hacia los distintos productos de reacción, la etapa de adsorción previa no parece afectar a la tendencia observada en la evolución de la misma. La selectividad a metano y monoclorometano aumenta ligeramente en las primeras 10 – 15 h de reacción y se estabiliza transcurrido este periodo (Figuras 6.32 y 6.33). Por su parte, la selectividad a etano durante las primeras horas de operación desciende y posteriormente se estabiliza. No obstante, a pesar de la similitud en cuanto a la tendencia observada, la etapa previa de adsorción de DCM sí afecta a los valores de selectividad hacia los productos de reacción, aumentando la selectividad a metano (Figura 6.32) en detrimento de las correspondientes a CH_3Cl (Figura 6.33) y etano (Figura 6.34).

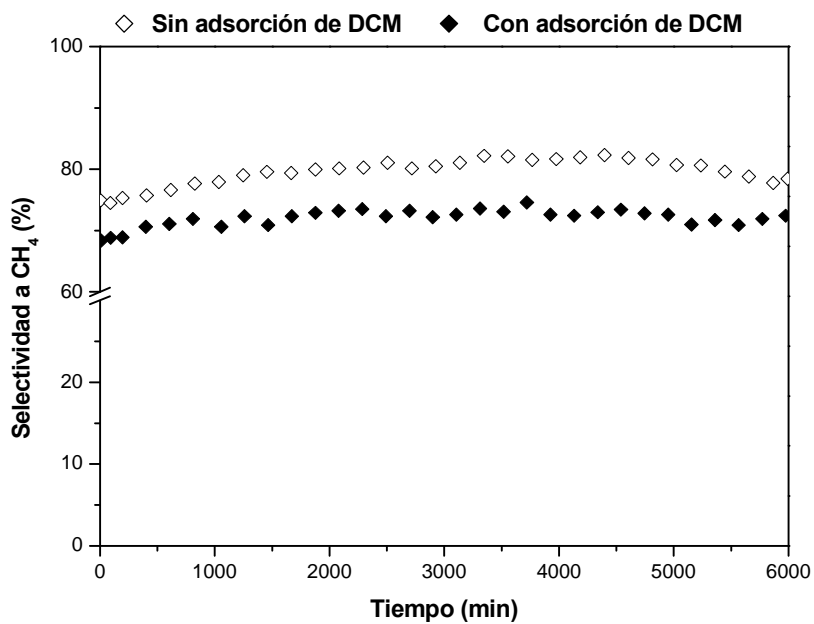


Figura 6.32. Efecto de la etapa previa de adsorción de DCM en la evolución de la selectividad a CH₄.
(T = 250 °C, P = 1 atm, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, H₂/DCM = 100, C_{DCM0} = 1000 ppmv, Ø_p = 0,25 - 0,5 mm)

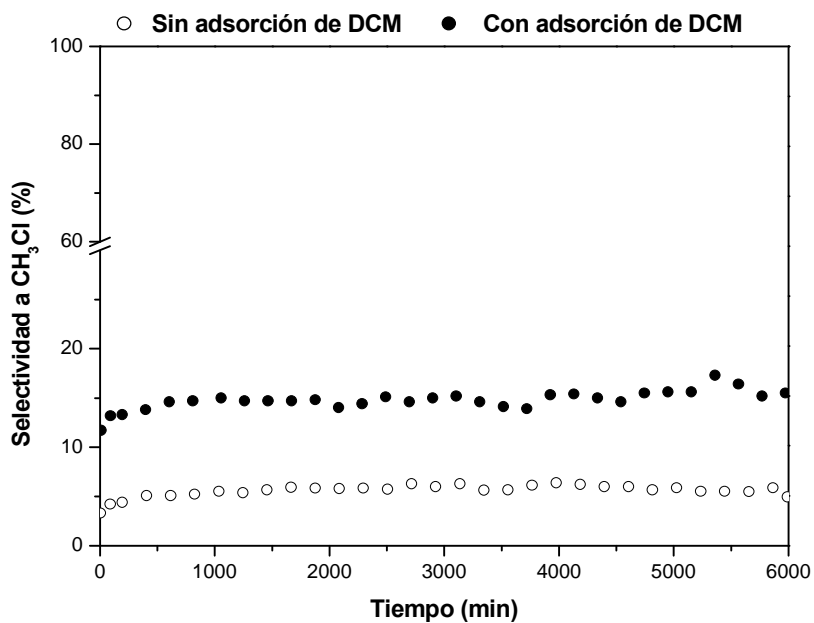


Figura 6.33. Efecto de la etapa previa de adsorción de DCM en la evolución de CH₃Cl.
(T = 250 °C, P = 1 atm, $\tau = 1,7 \text{ kg.h.mol}^{-1}$, H₂/DCM = 100, C_{DCM0} = 1000 ppmv, Ø_p = 0,25 - 0,5 mm)

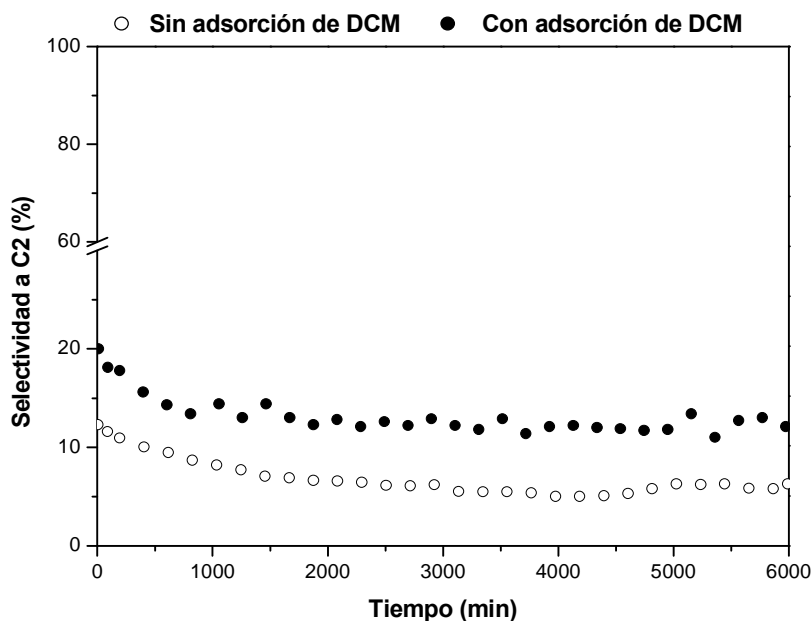


Figura 6.34. Efecto de la etapa previa de adsorción de DCM en la evolución de C_2H_6 .
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $H_2/DCM = 100$, $C_{DCM0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

Cabe señalar que, en el ensayo realizado con adsorción previa de DCM se produjo la formación de una pequeña cantidad de etileno al cabo de unas 15 h, es decir, tras el descenso inicial de la actividad catalítica. Sin embargo, cuando el experimento se realizó sin la etapa de adsorción no se detectó etileno a lo largo de las 100 horas de reacción, lo que parece relacionado con la mayor actividad mostrada por el catalizador CECLI-0,7 en este ensayo, y por tanto con el mayor número de centros activos disponibles. Este resultado parece coherente con la hipótesis anteriormente señalada, que relaciona la formación de etileno y su hidrogenación para dar etano con la presencia de un mayor número de centros activos libres en el catalizador.

Los resultados obtenidos apuntan hacia la adsorción de compuestos carbonosos sobre los catalizadores de Pd/CA como otra de las causas de su desactivación a lo largo del proceso de HDC.

6.4. ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESACTIVACIÓN

En esta sección se desarrolla una ecuación empírica que describe la pérdida de actividad con el tiempo de operación. Esta expresión completa el modelo cinético propuesto en el Capítulo 5, permitiendo calcular la velocidad de reacción a distintos tiempos de operación ($(-r_{DCM})_t$). Para ello se realizaron ensayos de 100 horas de duración, con el catalizador preparado en el laboratorio con un 0,5 % de Pd (CECLI-0,5), a 250 °C y distintos tiempos espaciales. La Figura 6.35 muestra los resultados obtenidos, en términos de conversión de DCM.

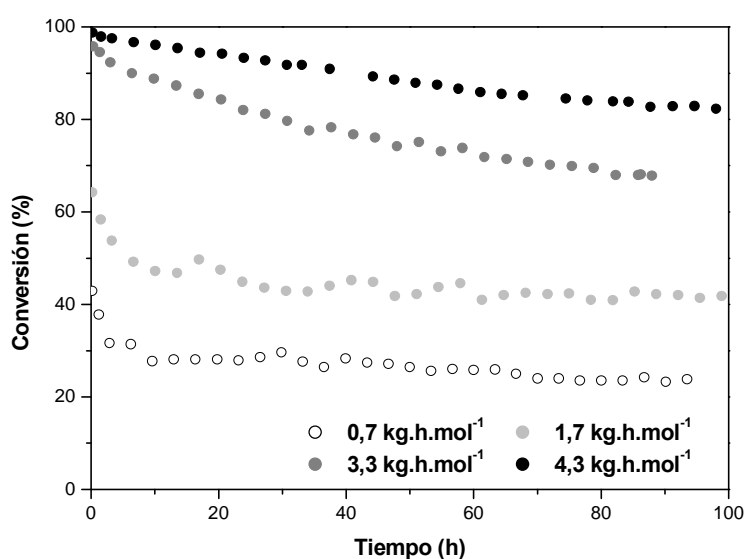


Figura 6.35. Evolución de la conversión de DCM con el tiempo de operación a distintos τ .
($T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $H_2/DCM = 100$, $C_{DCM0} = 1000 \text{ ppmv}$, $\phi_p = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$)

Como puede verse, cuando se trabaja a tiempos espaciales bajos, se produce una desactivación rápida del catalizador durante las 10 primeras horas de operación y a partir de ahí se observa un comportamiento prácticamente estable, mientras que a tiempos espaciales más altos la desactivación es inicialmente más lenta, pero la caída de actividad continúa a lo largo del tiempo ensayado.

A partir de los datos de la Figura 6.35 se han obtenido los valores de conversión de DCM frente al tiempo espacial, para distintos tiempos de operación, que se muestran en la Figura 6.36. En ella se representan, junto a los puntos experimentales, las curvas correspondientes a cada tiempo de operación, ajustadas mediante polinomios de segundo grado.

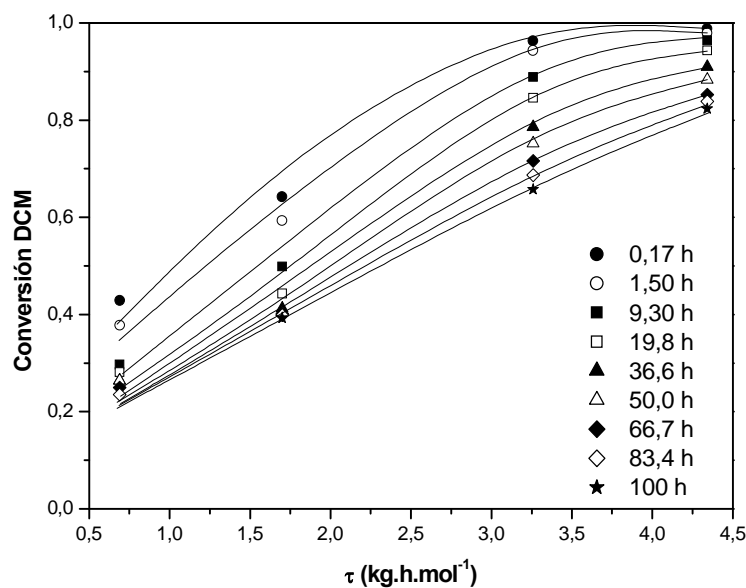


Figura 6.36. Conversión de DCM vs. τ a distintos tiempos de operación.
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

Los valores de velocidad de reacción, calculados como la derivada de las curvas de conversión de DCM frente al tiempo espacial, a un valor de conversión de diclorometano dado, se recogen en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Velocidad de reacción a distintos tiempos de operación y niveles de conversión, ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

	x_{DCM}			
Tiempo (h)	0,1	0,2	0,3	0,4
0,17	0,496	0,467	0,437	0,404
1,50	0,451	0,424	0,396	0,366
9,30	0,366	0,345	0,322	0,298
19,8	0,326	0,308	0,289	0,268
36,6	0,295	0,279	0,262	0,244
50,0	0,287	0,271	0,253	0,234
66,7	0,278	0,261	0,243	0,224
83,4	0,267	0,251	0,234	0,215
100	0,240	0,228	0,215	0,201

La actividad del catalizador CECLI-0,5 se calculó dividiendo cada dato de velocidad por el correspondiente al tiempo inicial para cada nivel de conversión (Tabla 6.6). La representación de estos valores frente al tiempo de operación se recoge en la Figura 6.37. Como se puede observar los valores de actividad resultan independientes de la conversión alcanzada, en el intervalo considerado, por lo que se puede concluir que en las condiciones de operación ensayadas, la velocidad de desactivación no depende de la concentración de DCM, en el intervalo de conversión indicado.

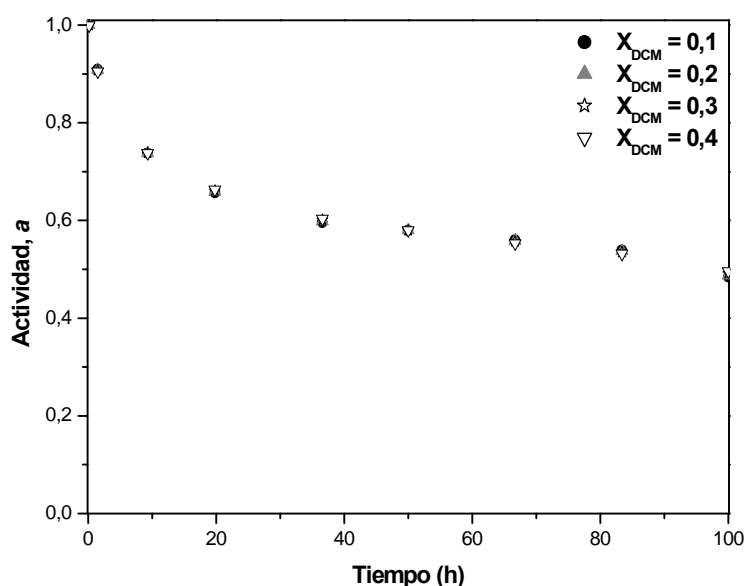


Figura 6.37. Actividad vs. tiempo de operación a distintos niveles de conversión de DCM.
(T = 250 °C, P = 1 atm, H₂/DCM = 100, C_{DCM0} = 1000 ppmv, Ø_p = 0,25 - 0,5 mm)

A la vista de estos resultados, se propone un modelo de desactivación empírico que considera una importante disminución de los centros activos con el tiempo de operación durante los primeros momentos de la reacción, así como una actividad residual que se mantiene durante el resto de la operación. El modelo propuesto se desarrolló en base a las hipótesis que relacionan la pérdida de actividad del catalizador con la variación de la relación Pd⁰/Pdⁿ⁺ a lo largo de la reacción y el bloqueo parcial de centros activos debido a la adsorción de los compuestos implicados en la reacción. De este modo, la velocidad de desactivación puede describirse mediante la ecuación:

$$r_{des} = -\frac{da}{dt} = k_{des}(a - a_{\infty}) \quad [6.1]$$

donde k_{des} (h^{-1}) es la constante de velocidad específica de la desactivación y a_{∞} corresponde a la actividad residual del catalizador.

La integración de esta ecuación entre los límites $t = 0$ ($a = a_0 = 1$) y $t = t$, conduce a la expresión:

$$a = \frac{1 + k_{des} \cdot t \cdot a_{\infty} \cdot (1 - a_{\infty})}{1 + k_{des} \cdot t \cdot (1 - a_{\infty})} \quad [6.2]$$

que relaciona la actividad del catalizador con el tiempo de operación.

A modo de ejemplo, la Figura 6.38 muestra el ajuste de esta ecuación a los datos de actividad experimentales, obtenidos como:

$$a = \frac{\text{velocidad de reacción a tiempo } t}{\text{velocidad de reacción a tiempo } 0} = \frac{(-r_{DCM})_t}{(-r_{DCM})} \quad [6.3]$$

se puede observar la función ajusta adecuadamente los valores de actividad obteniéndose parámetros de k_d y a_{∞} con significado físico y estadístico.

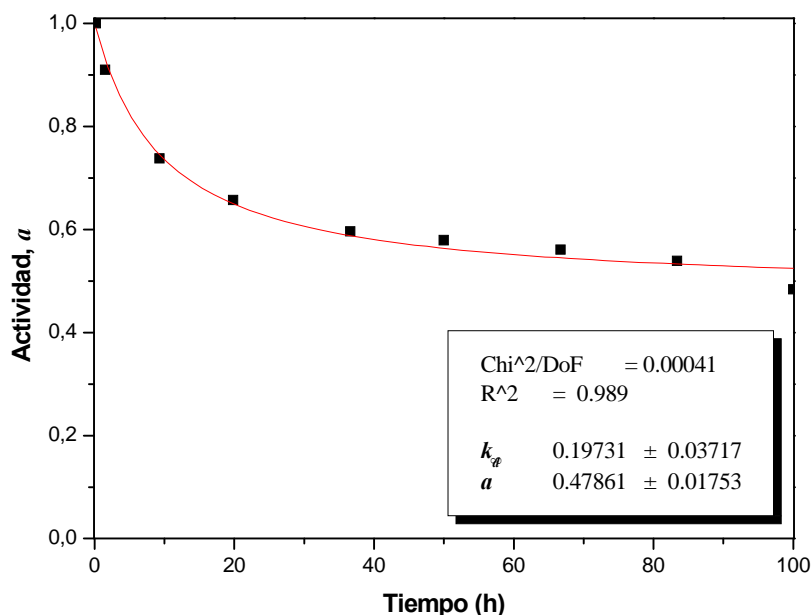


Figura 6.38. Ajuste de la ecuación propuesta, para $x_{DCM} = 0,1$
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

El resultado del ajuste conduce a la expresión:

$$a = \frac{1 + 4,92 \cdot 10^{-2} \cdot t}{1 + 1,02 \cdot 10^{-1} \cdot t} \quad [6.4]$$

Combinando la ecuación que describe la velocidad inicial de desaparición de DCM (ecuación 5.47), con la que expresa la velocidad de desactivación se obtiene:

$$(-r_{DCM})_t = \left[\frac{a_0 + k_d \cdot t \cdot a_\infty \cdot (a_0 - a_\infty)}{1 + k_d \cdot t \cdot (a_0 - a_\infty)} \right] \cdot \frac{k_A \cdot C_{DCM0} \cdot (1 - x_A)}{1 + K_S \cdot C_{DCM0} \cdot x_A} \quad [6.5]$$

6.5. REGENERACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La importante desactivación observada en los catalizadores de Pd/CA en el proceso de HDC exige, no sólo tratar de explicar y describir este fenómeno, sino el estudiar un tratamiento que permita regenerar estos catalizadores. Este tratamiento ofrecería la posibilidad de operar en ciclos de corta duración, en los que se mantuviera una alta conversión de DCM.

Como se ha discutido en las Secciones anteriores, la desactivación de los catalizadores Pd/CA parece estar relacionada esencialmente con dos fenómenos:

- Reducción de la especie Pd^{n+} durante la reacción de HDC, lo que disminuye el número de centros capaces de formar la especie intermedia CH_2^{**} .
- Adsorción de DCM y de productos de reacción poliméricos que bloquearían parte de los centros activos del catalizador. La formación de los productos de reacción poliméricos parece, a su vez, relacionada con la concentración de especie Pd^{n+} en el catalizador.

En base a estas hipótesis, se consideró la posibilidad de regenerar los catalizadores mediante un tratamiento que permitiera recuperar la relación Pd^0/Pd^{n+} inicial, y/o eliminara las posibles especies carbonosas adsorbidas sobre su superficie.

Los métodos recogidos en la bibliografía para la regeneración de los catalizadores utilizados en HDC son diversos e incluyen procesos de lavado, reducción a una temperatura mayor de la de reacción u oxidación (Lewawiec-Jarzyna et al., 2004;

Ordoñez et al., 2007). Todos los métodos propuestos incluyen una etapa de reducción para mejorar la actividad del catalizador. Sin embargo, los resultados expuestos en esta Memoria parecen indicar que esta etapa supone un aumento sustantivo de la relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{n+}}$, lo que parece estar relacionado con una disminución de la actividad. De acuerdo con estos resultados, se consideró interesante llevar a cabo el proceso de regeneración sin someter al catalizador a un tratamiento de reducción.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en la regeneración de los catalizadores de Pd/CA mediante un tratamiento de oxidación a 250 °C en aire. El estudio se llevó a cabo con el catalizador CECLI-0,5 sin someterlo a reducción previa. El catalizador se utilizó durante 100 horas en HDC, manteniendo las condiciones de reacción indicadas en la Tabla 3.9. Tras la reacción, el catalizador se trató en una corriente de aire (100 mL.min⁻¹, c.n.) a 250 °C durante 2 horas y se ensayó de nuevo en HDC. La conversión de DCM alcanzada así como los productos de reacción formados antes y después del tratamiento oxidativo de regeneración se muestran en la Figura 6.39.

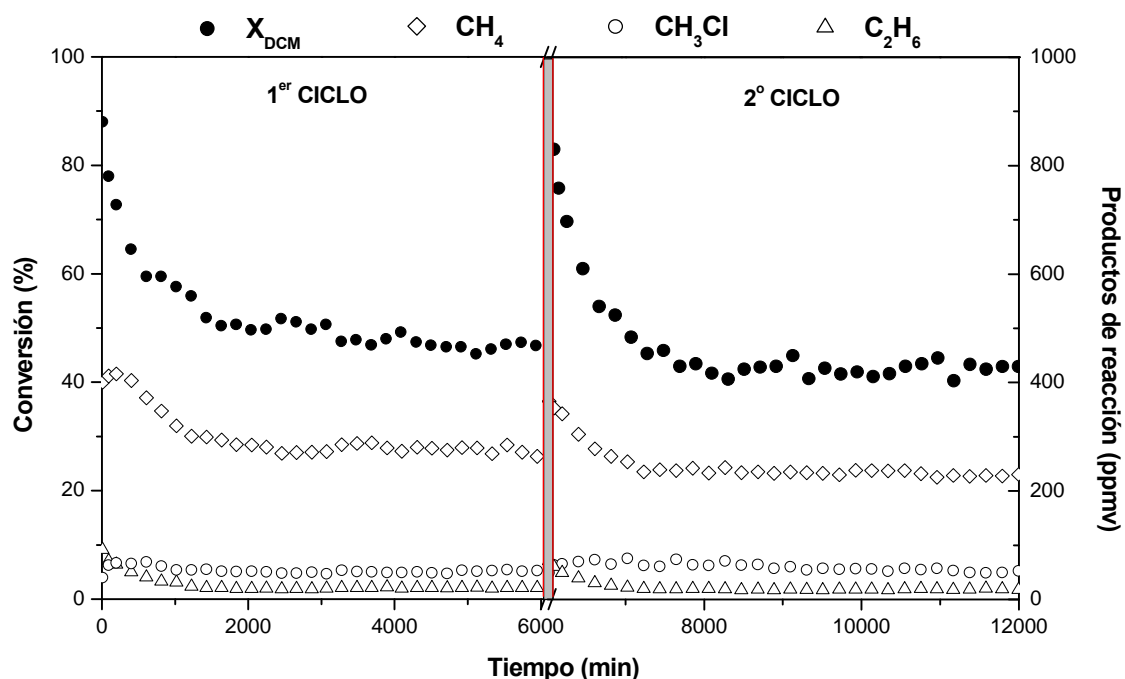


Figura 6.39. Actividad del catalizador CECLI-0,5 antes y después de la regeneración.
($T = 250\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\varnothing_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

Como puede observarse en la Figura 6.39 el tratamiento de oxidación con aire casi completamente la actividad inicial del catalizador, lo que apoya las hipótesis planteadas como causas de desactivación.

A pesar del buen resultado de la regeneración por oxidación con aire, la conversión inicial de DCM es ligeramente inferior tras la misma, lo que podría estar relacionado con la combustión parcial del carbón activo utilizado como soporte. Dicha combustión podría dar lugar a modificaciones en la estructura original del catalizador que afectarían a su actividad.

Cuando este tratamiento se aplica al catalizador comercial E2F después de utilizarlo 100 horas en reacción, se observa que la actividad inicial tras la regeneración supera incluso la del catalizador fresco (Figura 6.40). Este resultado podría deberse a que el tratamiento de regeneración modifica la relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{n+}}$ del catalizador, situándola en valores inferiores a los de partida.

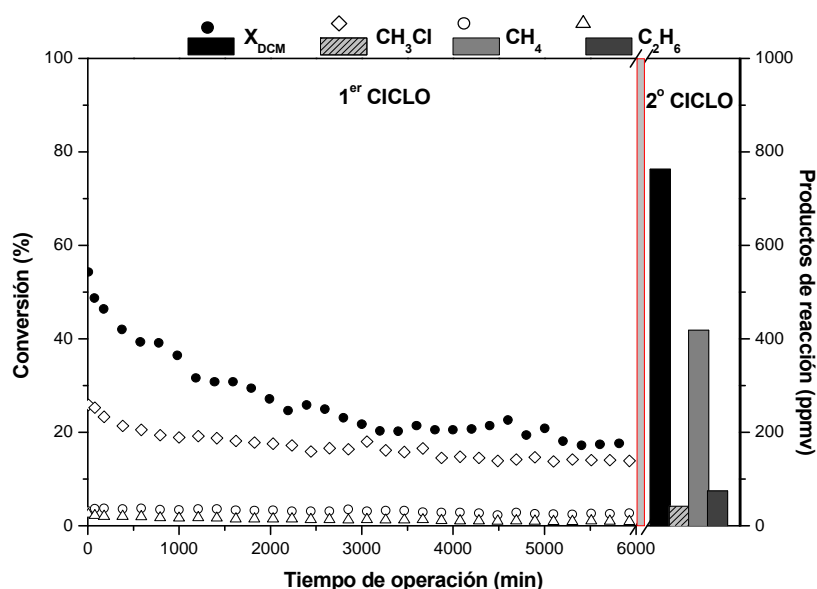


Figura 6.40. Actividad del catalizador E2F antes y después de la regeneración.
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, $\tau = 1,7\text{ kg.h.mol}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$, $C_{\text{DCM}0} = 1000\text{ ppmv}$, $\phi_p = 0,25 - 0,5\text{ mm}$)

Los resultados obtenidos confieren al proceso estudiado una mayor viabilidad en cuanto a su posible aplicación a escala industrial, ya que operando en ciclos de reacción-regeneración parece posible mantener un alto grado de conversión. En esta línea, sería interesante comprobar el número de ciclos en los que el catalizador puede ser utilizado y regenerado sin sufrir una modificación importante de las propiedades que afectan a su rendimiento.

7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se deducen las siguientes conclusiones:

La hidrodecloración catalítica, con catalizadores de Pd/CA constituye una técnica prometedora para el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados por organoclorados en ausencia de oxígeno. Estos catalizadores muestran una elevada actividad en la hidrodecloración del diclorometano, resultando, además, altamente selectivos a productos de reacción completamente dehalogenados.

Tanto la temperatura de reacción como el tiempo espacial ejercen una importante influencia sobre la conversión de DCM. La presión de reacción, la concentración de contaminante o la relación molar H_2/DCM parecen tener un efecto menos acusado sobre la eficacia del proceso. Se lograron conversiones prácticamente completas de DCM a 300 °C, 1 atm y un tiempo espacial de 4,5 kg.h.mol⁻¹, con una relación molar $H_2/DCM = 100$, partiendo de una concentración inicial de contaminante de 1000 ppmv.

La variación de las condiciones de operación en los ensayos realizados apenas influyó en la selectividad obtenida a monoclorometano (~ 15 - 20 %). Sin embargo, sí dio lugar a una considerable modificación de la proporción relativa de productos no halogenados (metano, etano y etileno), resultando favorecida la formación de compuestos C2 a altas temperaturas, bajos tiempos espaciales y bajas relaciones molares H_2/DCM . Los resultados obtenidos permiten sugerir que la formación de monoclorometano y de los compuestos no halogenados tiene lugar mediante rutas paralelas de reacción.

La evaluación de la actividad de los catalizadores preparados en el laboratorio permitió determinar que el precursor de Pd utilizado durante la impregnación del carbón activo, así como el contenido en Pd incorporado al soporte, representan dos factores importantes. Los catalizadores preparados a base de PdCl₂ y un contenido en Pd de 1,2% alcanzaron conversiones de DCM prácticamente totales, operando a 250 °C, 1 atm y 1,7 kg.h.mol⁻¹ de tiempo espacial, con una relación molar $H_2/DCM = 100$. Sin

embargo, la actividad específica (por unidad de masa de Pd) resulta sensiblemente mayor para el catalizador preparado con el menor contenido en fase activa (0,2 %).

El catalizador CECLI-0,5, preparado en el laboratorio con un contenido de Pd del 0,5 %, mediante el método de impregnación a mojado incipiente, empleando como precursor PdCl_2 , mostró una elevada eficacia en el proceso de hidrodecloración estudiado, igualando al comercial cuando se somete a una reducción previa, y mejorando su eficacia cuando se prescinde de dicha etapa de reducción, si bien con una desactivación inicial más pronunciada.

El análisis mediante XPS permitió identificar la presencia de dos especies de Pd en la superficie de los catalizadores, Pd^0 y Pd^{n+} . Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren una importante influencia de la proporción relativa de estas especies tanto en la conversión de DCM alcanzada, como en la selectividad hacia a los diferentes productos de reacción. Una mayor proporción de la especie Pd^{n+} parece aumentar la actividad catalítica inicial, al tiempo que favorece la formación de productos de reacción C2 (etano y etileno).

Se ha desarrollado un modelo cinético que permite describir, tanto la desaparición de DCM como la formación de los distintos productos de reacción. El modelo se postula a partir de un esquema de reacción que tiene en cuenta la formación de los distintos productos de reacción a través de tres intermedios que permanecen adsorbidos sobre el catalizador (CH_3Cl^* , CH_2^{**} y $\text{C}_2\text{H}_4^{**}$), considerando un orden de reacción 1 para todas las etapas, a excepción de ecuación de velocidad correspondiente a la desaparición de diclorometano que se ajusta a un modelo de tipo LHHW, con la adsorción de reactivo como etapa controlante.

Los ensayos de larga duración realizados con los catalizadores Pd/CA pusieron de manifiesto una importante pérdida de actividad de los mismos con el tiempo de operación, durante un periodo inicial de 10 – 15 h, a partir del cual se observa un comportamiento más estable, si bien a un nivel de actividad sensiblemente inferior. Los resultados obtenidos permiten relacionar esta pérdida de actividad con la modificación de la relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{n+}$ y la deposición de coque.

La desactivación de los catalizadores Pd/CA puede ser descrita mediante un modelo empírico que considera una importante disminución del número de centros activos con el tiempo de operación, así como una actividad residual que se mantiene durante el resto de la operación.

La regeneración de los catalizadores se puede conseguir por tratamiento en aire a 250 °C. Dicho tratamiento permite recuperar prácticamente la actividad inicial.

8. RECOMENDACIONES

8. RECOMENDACIONES

La experiencia alcanzada en el desarrollo de esta Tesis permite sugerir las siguientes líneas futuras de trabajo:

- Analizar en profundidad la influencia de los grupos superficiales del carbón activo en las características finales de los catalizadores de Pd/CA y su efecto sobre la actividad.
- Estudiar la actividad y estabilidad en el proceso de catalizadores basados en Pt o Rh sobre carbón activo, dado que éstos han resultado eficaces en el tratamiento de otros compuestos organoclorados. Asimismo, los catalizadores bimetálicos, preparados incorporando un segundo metal (Ni), podría conducir a una mejora de su estabilidad durante el proceso de hidrodecloración.
- Extender el proceso a corrientes gaseosas que contengan O₂ (aire), situación más frecuente en relación con los efluentes industriales. Para ello han de ensayarse condiciones de operación que permitan una muy baja selectividad hacia la reacción H₂/O₂, aún a costa de una menor actividad para la reacción de hidrodecloración. Si esto no se consigue por esta vía, habrán de investigarse otros catalizadores capaces de operar en presencia de O₂, en los que se sacrifique actividad por selectividad.

9. NOMENCLATURA

9. NOMENCLATURA

a	Actividad del catalizador	
a_v	Relación entre la superficie externa y el volumen de la partícula	($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)
a_∞	Actividad residual del catalizador	
A_i	Número de átomos del elemento i en la superficie del sólido	
A_t	Área externa adscrita al volumen de meso y macroporos	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
BCP	Válvula de regulación de presión	
c.n.	Condiciones normales, 273,15 K y 1 atm	
C_i	Concentración del producto i	($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c.n.)
C_{DCM}	Concentración de diclorometano a la salida del reactor	(ppmv), ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c.n.)
C_{DCMs}	Concentración de diclorometano en la superficie externa del catalizador	(ppmv), ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c.n.)
C_{DCM0}	Concentración de diclorometano a la entrada del reactor	(ppmv), ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c.n.)
CO_{ads}	Moléculas de CO quimisorbidas	
C1	Compuestos orgánicos de un átomo de carbono	
C2	Compuestos orgánicos de dos átomos de carbono	
CA	Carbón Activo	
CC	Carbón Chemviron	
CCCLI-0,5	Catalizador con 0,5 % en peso de paladio preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre carbón activo Chemviron	
CE	Carbón Erkimia	
CECLA-1,2	Catalizador con 1,2 % en peso de paladio preparado por impregnación en exceso de disolución de PdCl_2 sobre carbón activo Erkimia	
CECLI-0,2	Catalizador con 0,2 % en peso de paladio preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre carbón activo Erkimia	
CECLI-0,5	Catalizador con 0,5 % en peso de paladio preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre carbón activo Erkimia	
CECLI-0,5U	Catalizador CECLI-0,5 utilizado 100 horas en la reacción de hidrodecloración de diclorometano	
CECLI-0,7	Catalizador con 0,7 % en peso de paladio preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre carbón activo Erkimia	

CECLI-1,0	Catalizador con 1,0 % en peso de paladio preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre carbón activo Erkimia	
CECLI-1,2	Catalizador con 1,2 % en peso de paladio preparado por impregnación a humedad incipiente de PdCl_2 sobre carbón activo Erkimia	
CENI-1,2	Catalizador con 1,2 % en peso de paladio preparado por impregnación a humedad incipiente de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo Erkimia	
CFC	Compuestos Clorofluorocarbonados	
$\overline{d_p}$	Diámetro medio de la partícula de paladio	(nm)
D	Dispersión metálica	(%)
D_e	Difusividad efectiva	($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_m	Difusividad molecular del diclorometano en nitrógeno	($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
DCE	Dicloroetano	
DCM	Diclorometano	
DTP	Desorción térmica programada	
E	Estequiometría de adsorción del CO sobre el paladio	
E^0	Potencial normal de oxidación-reducción	(V)
E_a	Energía de activación aparente	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
E1F	Catalizador con 0,5 % en peso de paladio y tamaño de partícula entre 1,4 – 3,4 mm suministrado por la empresa Engelhard S.r.l.	
E2F	Catalizador con 0,5 % en peso de paladio y tamaño de partícula entre 2,4 – 4,7 mm suministrado por la empresa Engelhard S.r.l.	
E2FU	Catalizador E2F utilizado 100 horas en la reacción de hidrodecloración de diclorometano	
E3F	Catalizador con 0,5 % en peso de paladio y tamaño de partícula entre 4,0 – 9,9 mm suministrado por la empresa Engelhard S.r.l.	
f	Factor de corrección de la eficacia del detector del equipo de análisis de XPS	
F	Filtro	
$F_{\text{DCM}0}$	Caudal molar inicial de diclorometano	($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)
FIC	Controlador de flujo	
FID	Detector de ionización de llama	
FWHM	Anchura de pico a la mitad de altura	(eV)
G	Densidad de flujo másico	($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
H_2/DCM	Relación molar de hidrógeno respecto a diclorometano	

HDC	Hidrodechloración catalítica	
HFC	Compuestos Hidrofluorocarbonados	
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	
I	Intensidad	(cuentas.s ⁻¹)
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	
IED	Impregnación en exceso de disolución	
IMI	Impregnación a mojado incipiente	
k	Constante cinética de pseudo-primer orden	(L.kg ⁻¹ .h ⁻¹ , c.n)
k'	$I/k.C_{DCM0}$	(kg.h.mol ⁻¹)
k_0	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius	(kg.h.mol ⁻¹)
k_0'	Parámetro cinético $k_0 \cdot f(C_{DCM}, C_{H_2})$	(L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
k_1	Constante cinética directa de la etapa de adsorción de diclorometano sobre el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k_{-1}	Constante cinética inversa de la etapa de adsorción de diclorometano sobre el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k_2	Constante cinética directa de la etapa de transformación de diclorometano en producto de reacción sobre el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k_{-2}	Constante cinética inversa de la etapa de transformación de diclorometano en producto de reacción sobre el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k_3	Constante cinética directa de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k_{-3}	Constante cinética inversa de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k_A	Constante del modelo de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante, corresponde a $k_1 \cdot [L]$	(kg.h.mol ⁻¹)
k_B	Constante cinética correspondiente a la etapa $CH_2Cl^* \rightarrow CH_2^{**}$ del esquema de reacción	(kg.h.mol ⁻¹)
k_C	Constante cinética correspondiente a la etapa $CH_2Cl^* \rightarrow CH_3Cl(g)$ del esquema de reacción	(kg.h.mol ⁻¹)
k_c	coeficiente de transferencia de materia	(m.s ⁻¹)
k_{CH_4}	Agrupación de las constantes cinéticas que intervienen en la ecuación que describe la velocidad de producción del CH ₄ . Corresponde a $\frac{k_A \cdot k_B \cdot k_D}{(k_B + k_C) \cdot (k_D + k_E)}$	(kg.h.mol ⁻¹)

k_{CH_3Cl}	Agrupación de las constantes cinéticas que intervienen en la ecuación que describe la velocidad de producción del CH_3Cl . Corresponde a $\frac{k_A \cdot k_C}{(k_B + k_C)}$	(kg.h.mol ⁻¹)
k_{C_2}	Agrupación de las constantes cinéticas que intervienen en la ecuación que describe la velocidad de producción de los compuestos C_2 , etano y etileno. Corresponde a $\frac{k_A \cdot k_B \cdot k_E}{(k_B + k_C) \cdot (k_D + k_E)}$	(kg.h.mol ⁻¹)
k_d	Constante del modelo de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante ($k_3 \cdot K_T \cdot K_A[L]$)	(kg.h.mol ⁻¹)
k_D	Constante cinética correspondiente a la etapa $CH_2^{**} \rightarrow CH_4$ (g) del esquema de reacción	(kg.h.mol ⁻¹)
k_{des}	Constante de velocidad específica de la desactivación	(kg.h.mol ⁻¹)
k_E	Constante cinética correspondiente a la etapa $CH_2^{**} \rightarrow C_2H_4^{**}$ del esquema de reacción	(kg.h.mol ⁻¹)
k_F	Constante cinética correspondiente a la etapa $C_2H_4^{**} \rightarrow [C_2H_6$ (g) + C_2H_6 (g)] del esquema de reacción	(kg.h.mol ⁻¹)
k_i	Constante cinética aparente obtenida a partir del método de velocidades iniciales, suponiendo pseudo-primer orden de reacción	(m ³ .kg ⁻¹ .s ⁻¹ , c.n)
k_r	Constante del modelo de LHHW con la reacción química como etapa controlante, corresponde a $k_2 \cdot K_A \cdot [L]$	(kg.h.mol ⁻¹)
K_A	Constante de equilibrio de la etapa de transformación de diclorometano en producto de reacción sobre el centro activo	
K_a	Constante de equilibrio de la reacción	
K_D	Constante de equilibrio de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	
K_D'	Inversa de la constante de equilibrio de la etapa de desorción del producto desde el centro activo ($1/K_D$)	
K_p	Constante de equilibrio a presión constante	
K_S	Agrupación de constantes del modelo de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante, corresponde a $\left(\frac{K_D'}{K_T} + K_D' \right)$	
K_T	Constante de equilibrio de la etapa de transformación del diclorometano adsorbido sobre el centro activo en el producto de reacción adsorbido sobre el mismo centro	

K_Z	Agrupación de constantes del modelo de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante, corresponde a $K_A + K_T \cdot K_A$	
l	Centro activo libre	
$[L]$	Número total de centros activos en el catalizador	
N_A	Número de Avogadro	Átomos.mol ⁻¹
N_{DCM}	Flujo molar de diclorometano	(mol.m ⁻² .s ⁻¹)
n_i	Coefficiente estequiométrico del producto i en su reacción de formación a partir de diclorometano	
\varnothing_p	Tamaño o diámetro de partícula	(mm)
P	Presión	(atm)
PA	Peso atómico del paladio	(g.mol ⁻¹)
Pd_{accs}	Número de átomos de paladio accesibles a los reactantes	
Pd_t	Número total de átomos de paladio contenidos en el catalizador	
Pd_{XPS}	Número de átomos de Pd por átomos totales detectados por XPS	
PCDD/F	Policlorodibenzodioxinas/policlorodibenzofuranos	
PIC	Controlador de presión	
R	Constante universal de los gases	(8,31 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
r	Posición dentro de la partícula	(m)
r^2	Coefficiente de correlación	
RA	Relación atómica de los distintos elementos presentes en la superficie del catalizador	
r_A	Velocidad de la etapa de adsorción de diclorometano sobre el centro activo	(mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
r_D	Velocidad de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	(mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
$-r_{DCM}$	Velocidad de desaparición de diclorometano	(mol.kg ⁻¹ .s ⁻¹ ; mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
r_{des}	Velocidad de desactivación	(h ⁻¹)
r_n	Velocidad de reacción correspondiente a la etapa n del esquema de reacción	(mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
r_T	Velocidad de la etapa de transformación de diclorometano en producto de reacción sobre el centro activo	(mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)

$-R_{DCM}$	Velocidad de desaparición de diclorometano de acuerdo al mecanismo de reacción propuesto	(kg.h.mol ⁻¹)
R_i	Velocidad de producción de la especie i de acuerdo al mecanismo de reacción propuesto	(kg.h.mol ⁻¹)
Re_p	Número de Reynolds de partícula	
R_p	Radio de partícula del catalizador	(m)
S	Factor de sensibilidad atómica	
S_{BET}	Superficie específica obtenida mediante el método BET	(m ² .g ⁻¹)
Sc	Número de Schmidt	
Sh	Número de Sherwood	
S_i	Selectividad hacia el compuesto i	(%)
S_r	Superficie de transferencia de materia en la posición r	(m ⁻²)
SWW	Válvula de seis vías	
T	Temperatura	(°C, K)
t	Tiempo	(h)
$t_{inicial}$	Tiempo de operación inicial	(h)
t_{50h}	Tiempo de operación correspondiente a 50 h de ensayo	(h)
t_{100h}	Tiempo de operación correspondiente a 100 h de ensayo	(h)
TCC	Tetracloruro de Carbono	
TIC	Controlador de temperatura	
TOF	Turnover frequency	(s ⁻¹)
V	Volumen específico	(cm ³ .g ⁻¹ , c.n.)
V_{CO}	Volumen de CO quimisorbido en condiciones normales	(cm ³ .g ⁻¹ , c.n.)
V_{CO}^M	Volumen molar del CO en condiciones normales	(22,4.10 ³ cm ³ .mol ⁻¹ , c.n.)
V_p	Volumen de partícula del catalizador	(m ³)
W	Masa de catalizador	(kg)
x_{DCM}	Conversión de diclorometano	
X_{DCM}	Conversión de diclorometano	(%)
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	
ε	Porosidad de partícula	

η	Factor de eficacia	
μ	Viscosidad del gas	(kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)
ρ	Densidad del gas	(kg.m ⁻³)
ρ_a	Densidad aparente de las partículas del catalizador	(kg.m ⁻³)
ρ_{Pd}	Densidad del Pd	(12,1 g.cm ⁻³)
σ_{Pd}	Área efectiva del átomo de paladio	(8,3.10 ⁻²⁰ m ² .átomo ⁻¹)
τ	Tiempo espacial	(kg.h.mol ⁻¹)
τ'	Tortuosidad	
Φ	Módulo de Thiele	
ΔC_p	Variación de la capacidad calorífica molar de la reacción a presión constante	(kJ.K.mol ⁻¹)
ΔG_T^0	Variación de la energía de libre de Gibbs a 1 atm y temperatura T	(kJ.mol ⁻¹)
ΔH_f^0	Entalpía de formación	(kJ.mol ⁻¹)
ΔH_T^0	Entalpía de reacción a 1 atm y temperatura T	(kJ.mol ⁻¹)
πa_i^n	Producto de las actividades elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos	
πP_i^n	Producto de las presiones parciales elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos	
$\Sigma \chi^2$	Suma de residuos al cuadrado	
*	Asociado a una especie orgánica indica que ésta se encuentra adsorbida en la superficie del catalizador	

10. BIBLIOGRAFÍA

10. BIBLIOGRAFÍA

Agarwal, S.K.; Spivey, J.J.; Butt, J.B. *Catalyst deactivation during deep oxidation of chlorohydrocarbons*. Applied Catalysis, A: General (1992), 82(2), 259-275

Ahn, B. S.; Lee, S. C.; Moon, D. J.; Lee, B. G. *A study on the hydrodechlorination reaction of dichlorodifluoromethane over Pd/AlF₃ catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (1996), 106(1-2), 83-91.

Amorim, C.; Yuan, G.; Patterson, P. M.; Keane, M. A. *Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon*. Journal of Catalysis (2005), 234(2), 268-281.

Aristizabal, B.; González, C. A.; Barrio, I.; Montes, M.; Montes de Correa, C. *Screening of Pd and Ni supported on sol-gel derived oxides for dichloromethane hydrodechlorination*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2004), 222(1-2), 189-198.

Armand, B. L.; Uddholm, H. B.; Vikstroem, P. T. *Absorption method to clean solvent-contaminated process air*. Industrial & Engineering Chemistry Research (1990), 29(3), 436-439.

Azou, A.; Le Cloirec, P.; Martin, G. *Absorption of chlorinated solvents in polyethylene glycol*. Recents Progres en Genie des Procedes (1990), 4, 221-226.

Azou, A.; Le Cloirec, P.; Martin, G. *Elimination of halogenated organic gaseous emissions. Absorption into polyethylene glycols: performances and simulation*. Pollution Atmospherique (1991), 132, 485-497. (a)

Azou, A.; Martin, G.; Le Cloirec, P. *Elimination of methylene chloride by adsorption onto activated carbon: performances and simulation*. Pollution Atmospherique (1991), 132, 479-484. (b)

Bae, J. W.; Park, E. D.; Lee, J. S.; Lee, K. H.; Kim, Y. G.; Yeon, S. H.; Sung, B. H. *Hydrodechlorination of CCl₄ over Pt/ γ -Al₂O₃. Effects of reaction pressure and diluent*

gases on distribution of products and catalyst stability. Applied Catalysis, A: General (2001), 217(1-2), 79-89.

Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Dotoeckli, F. *Active carbon*. Marcel Dekker Inc. (1988), New York.

Biniak, S.; Szymanski, G.; Siedlewski, J.; Swiatkowski, A. *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups*. Carbon (1997), 35(12), 1799-1810.

Binner E. *Investigation of trichloroethene destruction for the degreasing industry*. Teis Doctoral (2005), Melbourne.

Blanco, J.; Álvarez, E.; Knapp, C. *Adsorption and catalysis for reduction of pollution by organochlorine compounds*. Química e Industria (Madrid) (1999), 46(1), 13-21.

Bonarowska, M.; Malinowski, A.; Karpinski, Z. *Hydrogenolysis of C-C and C-Cl bonds by Pd-Re/Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis, A: General (1999), 188(1,2), 145-154.

Bonarowska, M.; Malinowski, A.; Juszczak, W.; Karpinski, Z. *Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) over silica-supported palladium-gold catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental (2001), 30(1, 2), 187-193.

Bonny, R.; Lenfant, C.; Thyron, F. C. *Catalytic oxidation and decomposition of CH₂Cl₂ on supported CrO₃ at low temperature*. International Journal of Environmental Studies (1997), 53(1/2), 75-85.

Brukh, R.; Mitra, S.; Barat, R. *Pathways to methylene chloride destruction at low and high concentrations*. Combustion Science and Technology (2004), 176(4), 531-555.

Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. *A theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society (1940), 62, 1723-1732.

Calvo L. *Empleo de carbones activos como soportes catalíticos para la hidrodecloración de clorofenoles en aguas*. Tesis Doctoral (2004), Madrid.

Calvo, L.; Gilarranz, M. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Rodriguez, J. J. *Effects of Support Surface Composition on the Activity and Selectivity of Pd/C Catalysts in Aqueous-Phase Hydrodechlorination Reactions*. Industrial & Engineering Chemistry Research (2005), 44(17), 6661-6667.

Cao, Y. C.; Li, Y. *In situ synthesis of supported palladium complexes: Highly stable and selective supported palladium catalysts for hydrodechlorination of CCl₂F₂*. Applied Catalysis, A: General (2005), 294(2), 298-305.

Chen, N.; Rioux, R. M.; Ribeiro, F. H. *Hydrodechlorination reactions of 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoroethane and chloroethane in H₂ and D₂ on Pd catalysts*. Applied Catalysis, A: General (2004), 271(1-2), 85-94.

Choi, H. C.; Choi, S. H.; Yang, O. B.; Lee, J. S.; Lee, K. H.; Kim, Y. G. *Hydrodechlorination of carbon tetrachloride over Pt/MgO*. Journal of Catalysis (1996), 161(2), 790-797.

Choi, H. C.; Choi, S. H.; Lee, J. S.; Lee, K. H.; Kim, Y. G. *Effects of Pt precursors on hydrodechlorination of carbon tetrachloride over Pt/Al₂O₃*. Journal of Catalysis (1997), 166(2), 284-293.

Coq, B.; Hub, S.; Figueras, F.; Tournigant, D. *Conversion under hydrogen of dichlorodifluoromethane over bimetallic palladium catalysts*. Applied Catalysis, A: General (1993), 101(1), 41-50. (a)

Coq, B.; Cognion, J. M.; Figueras, F.; Tournigant, D. *Conversion under hydrogen of dichlorodifluoromethane over supported palladium catalysts*. Journal of Catalysis (1993), 141(1), 21-33. (b)

Cundy, V. A.; Morse, J. S.; Senser, D. W. *Practical incinerator implications from a fundamental flat flame study of dichloromethane combustion*. Journal of the Air Pollution Control Association (1986), 36(7), 824-828

Dantas Ramos, A. L.; Alves, P. da Silva; Aranda, Donato A. G.; Schmal, Martin. *Characterization of carbon supported palladium catalysts: inference of electronic and*

particle size effects using reaction probes. Applied Catalysis, A: General (2004), 277(1-2), 71-81

de Jong, V.; Louw, R. *Performance of supported nickel and other metal catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene and 1-chlorohexane*. Applied Catalysis, A: General (2004), 271(1-2), 153-163.

De la Fuente, D; Martín, F. *Optimización de sistemas de destrucción de VOCs*. Ingeniería Química (1998), vol 30 (345), 151-158.

Diks, R. M. M.; Ottengraf, S. P. P.; Vrijland, S. *The existence of a biological equilibrium in a trickling filter for waste gas purification*. Biotechnology and Bioengineering (1994), 44(11), 1279-87.

Dodson, D. A.; Rase, H. F. *Methylene chloride from chloroform by hydrodechlorination*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development (1978), 17(3), 236-41.

Dunn, R. F. and Mahmoud M. El-Halwagi. *Optimal Design of Multi-Component VOC Condensation Systems*. Journal of Hazardous. Materials (1994), 38, 187-206.

Dunn, R. F. and Mahmoud, M. El-Halwagi. *Design of Cost-effective VOC-Recovery Systems*. Tennessee Valley Authority Publication, (1996).

Early, K.; Kovalchuk, V. I.; Lonyi, F.; Deshmukh, S.; d'Itri, J. L. *Hydrodechlorination of 1,1-dichlorotetrafluoroethane and dichlorodifluoromethane catalyzed by Pd on fluorinated aluminas: the role of support material*. Journal of Catalysis (1999), 182(1), 219-227.

Ergas, S. J.; Kinney, K.; Fuller, M. E.; Scow, K. M. *Characterization of a compost biofiltration system degrading dichloromethane*. Biotechnology and Bioengineering (1994), 44(9), 1048-54.

Ergas, S. J.; Schroeder, E. D.; Chang, D. P. Y.; Morton, R. L. *Control of volatile organic compound emissions using a compost biofilter*. Water Environment Research (1995), 67(5), 816-21.

Farruto R. J., Hobson M. C. y Brungard N. L. *Relationship between characterization and performance en Catalysis of Organic Reactions*. Marcel Dekker Inc. (1985), New York.

Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Orfao, J. J. M. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon (1999), 37(9), 1379-1389.

Finocchio, E.; Pistarino, C.; Dellepiane, S.; Serra, B.; Braggio, S.; Baldi, M.; Busca, G. *Studies on the catalytic dechlorination and abatement of chlorided VOC: the cases of 2-chloropropane, 1,2-dichloropropane and trichloroethylene*. Catalysis Today (2002), 75(1-4), 263-267.

Freel, J. *Chemisorption of supported platinum. 1. Evaluation of a pulse method*. Journal of Catalysis (1972), 25(1), 139-48.

Frössling, N. *Über die Verdunstung fallender Tropfen*. Gerlands Gerlands Beitrage zur Geophysik (1938), 52, 170–175.

Gervasutti, C. *Process for preparing fluoroethylenes and chlorofluoroethylenes from chlorofluoroethanes*. Patente EP 253410 A1. (1988), 7 pp.

Goldberg, E. D. *Halogenated hydrocarbons: past, present and near-future problems*. Science of the Total Environment (1991), 100 17-28.

Golubina, E. V.; Lokteva, E. S.; Lazareva, T. S.; Kostyuk, B. G.; Lunin, V. V.; Simagina, V. I.; Stoyanova, I. V. *Hydrodechlorination of tetrachloromethane in the vapor phase in the presence of Pd-Fe/Sibunit catalysts*. Kinetics and Catalysis (2004), 45(2), 183-188.

Gómez-Sainero, L.M.; *Estudio de la hidrodechloración de tetracloruro de carbono para la obtención de cloroformo en fase líquida con catalizadores de Pd sobre carbón*. Tesis Doctoral (1997), Madrid.

Gómez-Sainero, L. M.; Seoane, X. L.; Fierro, J. L. G.; Arcoya, A. *Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/Carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species*. Journal of Catalysis (2002), 209(2), 279-288.

González-Velasco, J. R.; González-Marcos, J. A.; González-Marcos, M. P.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; Gutiérrez-Ortiz, M. A. *Cinética Química Aplicada*. Editorial Síntesis (1999), Madrid.

Guenther, L. *Old but still fresh*. Process Worldwide (2002), 5(3), 46-47.

Guillemot, M.; Mijoin, J.; Mignard, S.; Magnoux, P. *Mode of zeolite catalysts deactivation during chlorinated VOCs oxidation*. Applied Catalysis, A: General (2007), 327(2), 211-217.

Gurrath, M.; Kuretzky, T.; Boehm, H. P.; Okhlopkova, L. B.; Lisitsyn, A. S.; Likholobov, V. A. *Palladium catalysts on activated carbon supports. Influence of reduction temperature, origin of the support and pre-treatments of the carbon surface*. Carbon (2000), 38(8), 1241-1255.

Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Ed. Academic Press (1982), London.

Haber, J.; Machej, T.; Derewinski, M. x.; Janik, R.; Krysciak, J.; Sadowska, H.; Janas, J. *Catalytic oxidation of CH₂Cl₂ on sodium doped Al₂O₃*. Catalysis Today (1999), 54(1), 47-55.

Hayes, W. J.; Laws, Edward R. *Handbook of Pesticide Toxicology. Vol. 1: General Principles*. Academic Press (1991), St. Louis.

Heinrichs, B.; Delhez, P.; Schoebrechts, J. P.; Pirard, J. P. *Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. I. Synthesis and characterization*. Journal of Catalysis (1997), 172(2), 322-335.

Heinrichs, B.; Noville, F.; Schoebrechts, J.P.; Pirard, J. P. *Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene II. Surface composition of alloy particles*. Journal of Catalysis (2000), 192(1), 108-118.

Heinrichs, B.; Noville, F.; Schoebrechts, J. P.; Pirard, J. P. *Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. IV. Deactivation mechanism and regeneration*. Journal of Catalysis (2003), 220(1), 215-225.

Hernández, M. A.; González, A. I.; Rojas, F.; Asomoza, M.; Solís, S.; Lara, V. H.; Salgado, M. A.; Portillo, R.; Petranovskii, V. *Adsorption of chlorinated hydrocarbons on microporous substrates: dealuminated clinoptilolites and SiO₂*. Revista Internacional de Contaminacion Ambiental (2005), 21(4), 183-191.

Ho, W. P.; Barat, R. B.; Bozzelli, J. W. *Mechanism of acceleration and inhibition in hydrocarbon combustion by chlorocarbons or hydrogen chloride*. Organohalogen Compounds (1990), 3, 87-90.

Hwang, L. D.; Kim, H. S.; Song, M. W.; Haam, S. J.; Park, J. W. *Oxidation of methylene chloride on alumina supported chromium oxide catalysts*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (2004), 82(1), 3-9.

Intriago, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S.; Vega, A. *Combustion of trichloroethylene and dichloromethane over protonic zeolites: Influence of adsorption properties on the catalytic performance*. Microporous and Mesoporous Materials (2006), 91(1-3), 161-169.

Jankowska, H.; Neffe, S.; Swiatkowski, A. *Investigations of the electrochemical properties of activated carbon and carbon black*. Electrochimica Acta (1981), 26(12), 1861-1866.

Juszczyk, W.; Malinowski, A.; Karpinski, Z. *Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) over γ -alumina supported palladium catalysts*. Applied Catalysis, A: General (1998), 166(2), 311-319.

Kang, M.; Song, M. W.; Lee, C. H. *Catalytic decomposition of methylene chloride on oxidative carbon supported metal oxide catalysts I. Cobalt oxide catalyst*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (2003), 80(1), 123-129. (a)

Kang, M.; Song, M. W.; Lee, C. H. *Catalytic decomposition of methylene chloride on oxidative carbon supported metal oxide catalysts II. Chromium oxide catalyst*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (2003), 80(1), 131-138. (b)

Kang, M.; Yoon, H. K.; Kim, B. H.; Song, M. W.; Lee, C. H. *Effects of the thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of activated carbon supported Pt catalysts*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (2003), 80(1), 139-144. (c)

Karpinski, Z.; Early, K.; d'Itri, J. L. *Catalytic hydrodechlorination of 1,1-dichlorotetrafluoroethane by Pd/Al₂O₃*. Journal of Catalysis (1996), 164(2), 378-386.

Kellner, C. S.; Rao, V. N. M. *Preparation and testing of supported palladium catalysts for hydrodehalogenation of CF₃CHClF₂*. Patente US 4873381 (1989), 3 pp.

Kennes, C.; Thalasso, F. *Waste gas biotreatment technology*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology (1998), 72(4), 303-319.

Kiely G. *Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. Mc Graw Hill (1999), Madrid.

Kim, S. Y.; Choi, H. C.; Yanga, O. B.; Lee, K. H.; Lee, J. S.; Kim, Y. G. *Hydrodechlorination of tetrachloromethane over supported Pt catalysts*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1995), (21), 2169-2170.

Konarski, J.; Wysocki, J.; Adamczak, H.; Fischer, S.; Bartosiewicz, E. *Continuous recovery of dichloromethane from steam-air mixtures*. Patente PL 140125 (1987), 4 pp.

Kovalchuk, V. I.; d'Itri, J. L. *Catalytic chemistry of chloro- and chlorofluorocarbon dehalogenation: from macroscopic observations to molecular level understanding*. Applied Catalysis, A: General (2004), 271(1-2), 13-25.

L'Argentiere, P. C.; Figoli, N. S.; Arcoya, A.; Seoane, X. L. *Effect of reduction temperature and support on the surface electronic state of supported palladium catalysts*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (1991), 43(2), 413-17.

Lago, R. M.; Green, M. L. H.; Tsang, S. C.; Odlyha, M. *Catalytic decomposition of chlorinated organics in air by copper chloride based catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental (1996), 8(1), 107-21.

Lambert, S.; Cellier, C.; Grange, P.; Pirard, J. P.; Heinrichs, B. *Synthesis of Pd/SiO₂, Ag/SiO₂, and Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts: study of metal dispersion and catalytic activity*. Journal of Catalysis (2004), 221(2), 335-346.

Lambert, S.; Ferauche, F.; Brasseur, A.; Pirard, J. P.; Heinrichs, B. *Pd-Ag/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene*. Catalysis Today (2005), 100(3-4), 283-289.

Legawiec-Jarzyna, M.; Srebowata, A.; Juszczuk, W.; Karpinski, Z. *Hydrodechlorination over Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts. A comparative study of chlorine removal from dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane*. Applied Catalysis, A: General (2004), 271(1-2), 61-68.

Legawiec-Jarzyna, M.; Srebowata, A.; Juszczuk, W. *Hydrodechlorination of chloroalkanes on supported platinum catalysts*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (2006), 87(2), 291-296.

Lewandowski, D. A. *Design of Thermal Oxidation Systems for Volatile Organic Compounds*. CRC Press (2000), Boca Raton, Florida.

Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 79th Edición, CRC Press (1999), Boca Raton, Florida.

Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; de Boer, J. H. *Pore systems in catalysts. I. Adsorption of nitrogen; apparatus and calculation*. Journal of Catalysis (1964), 3(1), 32-7.

Longoni, M.. *Condensation and recovery of volatile organic products with liquid nitrogen*. Inquinamento (1994), 36(5), 97-99.

López, E.; Ordóñez, S.; Sastre, H.; Díez, F. V. *Kinetic study of the gas-phase hydrogenation of aromatic and aliphatic organochlorinated compounds using a Pd/Al₂O₃ catalyst*. Journal of Hazardous Materials (2003), 97(1-3), 281-294.

López, E.; Ordóñez, S.; Díez, F. V. *Deactivation of a Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: Influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride*. Applied Catalysis, B: Environmental (2006), 62(1-2), 57-65.

López-Fonseca, R.; Cibrián, S.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; Gutiérrez-Ortiz, M. A.; González-Velasco, J. R. *Oxidative destruction of dichloromethane over protonic zeolites*. AIChE Journal (2003), 49(2), 496-504. (a)

López-Fonseca, R.; de Rivas, B.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; Aranzábal, A.; González-Velasco, J. R. *Enhanced activity of zeolites by chemical dealumination for chlorinated VOC abatement*. Applied Catalysis, B: Environmental (2003), 41(1-2), 31-42. (b)

López-Fonseca, R.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; González-Velasco, J. R. *Noble metal loaded zeolites for the catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (2005), 86(1), 127-133.

Lokteva, E. S.; Simagina, V. I.; Golubina, E. V.; Stoyanova, I. V.; Lunin, V. V. *Formation of C1-C5 hydrocarbons from CCl₄ in the presence of carbon-supported palladium catalysts*. Kinetics and Catalysis (2000), 41(6), 776-781 (a)

Lokteva, E. S.; Lunin, V. V.; Golubina, E. V.; Simagina, V. I.; Egorova, M.; Stoyanova, I. V. *C-C bond formation during hydrodechlorination of CCl₄ on Pd-containing catalysts*. Studies in surface science and catálisis (Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis). Volume 130. (2000) Elsevier, Amsterdam. (b)

- Luebke, D. R.; Vadlamannati, L. S.; Kovalchuk, V. I.; d'Itri, J. L. *Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane catalyzed by Pt-Cu/C: effect of catalyst pretreatment*. Applied Catalysis, B: Environmental (2002), 35(3), 211-217.
- Makkee, M.; van de Sandt, E. J. A. X.; Wiersma, A.; Moulijn, J. A. *Development of a satisfactory palladium on activated carbon catalyst for the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32)*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (1998), 134(1-3), 191-200.
- Malinowski, A.; Lomot, D.; Karpinski, Z. *Hydrodechlorination of CH₂Cl₂ over Pd/ γ -Al₂O₃. Correlation with the hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12)*. Applied Catalysis, B: Environmental 19 (1998) L79-L86.
- Morato, A.; Alonso, C.; Medina, F.; Salagre, P.; Sueiras, J. E.; Terrado, R.; Giralt, A. *Conversion under hydrogen of dichlorodifluoromethane and chlorodifluoromethane over nickel catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental (1999), 23(2-3), 175-185.
- Moreno-Castilla, C.; Ferro-García, M. A.; Joly, J. P.; Bautista-Toledo, I.; Carrasco-Marín, F.; Rivera-Utrilla, J. *Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments*. Langmuir (1995), 11(11), 4386-4392.
- Moreno-Castilla, C.; López-Ramón, M. V.; Carrasco-Marín, F. *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*. Carbon (2000), 38(14), 1995-2001.
- Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Parejo-Pérez, C.; López-Ramón, M. V. *Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character*. Carbon (2001), 39(6), 869-875.
- Mori, T.; Kikuchi, T.; Kubo, J.; Morikawa, Y. *Hydrodechlorination of trichloromethane to higher hydrocarbons over Pd/SiO₂ catalyst*. Chemistry Letters (2001), (9), 936-937.
- Mori, T.; Hirose, K.; Kikuchi, T.; Kubo, J.; Morikawa, Y. *Formation of higher hydrocarbons from chloromethanes via hydrodechlorination over Pd/SiO₂ catalyst*. Journal of the Japan Petroleum Institute (2002), 45(4), 256-259.

Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc. (1995), Minnesota.

Moulijn, J. A.; Makkee, M.; Wiersma, A.; van de Sandt, E. J. A. X. *Selective hydrogenolysis of CCl_2F_2 into CH_2F_2 over palladium on activated carbon. Kinetic mechanism and process design*. Catalysis Today (2000), 59(3-4), 221-230.

Murthy, J. K.; Shekar, S. C.; Rao, K. S. R.; Kishan, G.; Niemantsverdriet, J. W. *Advantages of FCCA and Bi promotion in Bi-Pd/FCCA catalysts for the hydrodechlorination of CCl_2F_2* . Applied Catalysis, A: General (2004), 259(2), 169-178.

Murwani, I. K.; Kemnitz, E.; Skapin, T.; Nickkho-Amiry, M.; Winfield, J. M. *Mechanistic investigation of the hydrodechlorination of 1,1,1,2-tetrafluorodichloroethane on metal fluoride-supported Pt and Pd*. Catalysis Today (2004), 88(3-4), 153-168.

Noelke, C. J.; Rase, H. F. *Improved hydrodechlorination catalysis: chloroform over platinum-alumina with special treatments*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development (1979), 18(4), 325-328.

Ordóñez, S.; Sastre, H.; Díez, F. V. *Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental (2000), 25(1), 49-58.

Ordóñez, S.; Díez, F. V.; Sastre, H. *Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated carbon used as hydrodechlorination catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental (2001), 31(2), 113-122.

Ordóñez, S.; Sastre, H.; Díez, F. V. *Hydrodechlorination of tetrachloroethene over $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$: influence of process conditions on catalyst performance and stability*. Applied Catalysis, B: Environmental (2003), 40(2), 119-130.

Ordoñez, S.; Diaz, E.; Diez, F. V.; Sastre, H. *Regeneration of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts used for tetrachloroethylene hydrodechlorination*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (2007), 90(1), 101-106.

- Orellane, F.; Pecchi, G.; Reyes, P. *Selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane over Pd-Sn/SiO₂ catalysts*. Journal of the Chilean Chemical Society (2005), 50(1), 431-434.
- Ottengraf, S. P. P.; Meesters J. J. P.; van den Oever A. H. C.; Rozema H. R.; *Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters*. Bioprocess Engineering. (1986). 1(2) 61-69.
- Pinard, L.; Magnoux, P.; Ayrault, P.; Guisnet, M. *Oxidation of chlorinated hydrocarbons over zeolite catalysts. 2. Comparative study of dichloromethane transformation over NaX and NaY zeolites*. Journal of Catalysis (2004), 221(2), 662-665. (a)
- Pinard, L.; Mijoin, J.; Ayrault, P.; Canaff, C.; Magnoux, P. *On the mechanism of the catalytic destruction of dichloromethane over Pt zeolite catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental (2004), 51(1), 1-8. (b)
- Ponec, V.; Bond, G. C. *Catalysis by metals and alloys*. Studies in surface science and catalysis (Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis). Volume 95. (1995) Elsevier, Amsterdam.
- Prado-Burguete, C.; Linares-Solano, A.; Rodriguez-Reinoso, F.; Salinas-Martínez de Lecea, C. *Effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in platinum/carbon catalysts*. Journal of Catalysis (1989), 115(1), 98-106.
- Prati, L.; Rossi, M. *Reductive catalytic dehalogenation of light chlorocarbons*. Applied Catalysis, B: Environmental (1999), 23(2-3), 135-142.
- Radovic, L.R.; Rodriguez-Reinoso F. *Chemistry and physics of carbon*. Volume 25. A series of advances. Edited by Peter A. Thrower. Marcel Dekker (1997), New York.
- Ramamoorthy, S.; Ramamoorthy, S. *Chlorinated Organic Compounds in the Environment. Regulatory and Monitoring Assessment*. CRC Press (1997), Boca Raton, Florida.

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K. *The properties of gases and liquids*. 3^a Edición, Mc Graw-Hill (1977), EEUU.

Rhodes, W. D.; Lazar, K.; Kovalchuk, V. I.; d'Itri, J. L. *Hydrogen-Assisted 1,2-Dichloroethane Dechlorination Catalyzed by Pt-Sn/SiO₂: Effect of the Pt/Sn Atomic Ratio*. Journal of Catalysis (2002), 211(1), 173-182.

Ribeiro, F. H.; Gerken, C. A.; Rupprechter, G.; Somorjai, G. A.; Kellner, C. S.; Coulston, G. W.; Manzer, L. E.; Abrams, L. *Structure insensitivity and effect of sulfur in the reaction of hydrodechlorination of 1,1-dichlorotetrafluoroethane (CF₃-CFCl₂) over Pd catalysts*. Journal of Catalysis (1998), 176(2), 352-357.

Rioux, R. M.; Thompson, C. D.; Chen, N.; Ribeiro, F. H. *Hydrodechlorination of chlorofluorocarbons CF₃-CFCl₂ and CF₃-CCl₃ over Pd/carbon and Pd black catalysts*. Catalysis Today (2000), 62(2-3), 269-278.

Rivera J.; Barresi A.A. *Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados*. Ingenierías (2002), 5 (16), 44-52.

Ruddy, E. N. and Carroll, L. A. *Select the Best VOC Control Strategy*. Chemical Engineering Progress (1993), 89(7), 28.

Seymour, R. J.; O'Farrelly, J. I. *Platinum-group metals*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 5th Edition. John Wiley & Sons (2006), Vol.19, p. 596-635.

Smith, J. M. *Ingeniería de la cinética química*. 2^aEd, Compañía Editorial Continental, S. A. (1979), México.

Srebowata, A.; Juszczak, W.; Kaszkur, Z.; Sobczak, J. W.; Kepinski, L.; Karpinski, Z. *Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane and dichlorodifluoromethane over Ni/C catalysts: The effect of catalyst carbiding*. Applied Catalysis, A: General (2007), 319, 181-192.

Srebowata, A.; Juszczak, W.; Kaszkur, Z.; Karpinski, Z. *Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on active carbon supported palladium-nickel catalysts*. Catalysis Today (2007), 124(1-2), 28-35.

Stade, K.; Sulzer-Burckhardt S. F. *Solvent recovery by condensation*. Technique Moderne (1992), 83(11-12), 29-32.

Stoeckli, H. F. *Microporous carbons and their characterization: the present state of the art*. Carbon (1990), 28(1), 1-6.

Subrenat, A.; Le Cloirec, P. *Volatile organic compound (VOC) removal by adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption: an industrial application*. Chemical Engineering Communications (2006), 193(4), 478-486.

Tahir, S. F.; Koh, C. A. *Catalytic destruction of volatile organic compound emissions by platinum based catalyst*. Chemosphere (1999), 38(9), 2109-2116.

Tancrede, M.; Wilson, R.; Zeise, L.; Crouch, E. A. C. *The carcinogenic risk of some organic vapors indoors: a theoretical survey*. Atmospheric Environment (1987), 21(10), 2187-205.

Tavakoli, J.; Chiang, H. M.; Bozzelli, J. W. *Thermal reactions of methylene chloride in methane/argon mixtures*. Combustion Science and Technology (1994), 101(1-6), 135-52.

Toebe, M. L.; van Dillen, J. A.; de Jong, K. P. *Synthesis of supported palladium catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2001), 173(1-2), 75-98.

Ukisu, Y.; Miyadera, T. *Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts*. Applied Catalysis, B: Environmental (2003), 40(2), 141-149.

Van der Avert, P.; Weckhuysen, B. M. *Low-temperature catalytic destruction of CCl₄, CHCl₃ and CH₂Cl₂ over basic oxides*. Physical Chemistry Chemical Physics (2004), 6(22), 5256-5262.

Venezia, A. M. *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization*. Catalysis Today (2003), 77(4), 359-370.

Wagner, C. D. *Factors affecting quantitative determinations by x-ray photoelectron spectroscopy*. Analytical Chemistry (1977), 49(9), 1282-90.

Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H. *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*. Surface and Interface Analysis (1981), 3(5), 211-25.

Weiss, A. H.; Gambhir, B. S.; Leon, R. B. *Hydrodechlorination of carbon tetrachloride*. Journal of Catalysis (1971), 22(2), 245-54.

Wiersma, A.; van de Sandt, E. J. A. X.; Makkee, M.; Luteijn, C. P.; van Bekkum, H.; Moulijn, J. A. *Process for the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32)*. Catalysis Today (1996), 27(1-2), 257-64.

Wiersma, A.; Van De Sandt, E. J. A. X.; Den Hollander, M. A.; Van Bekkum, H.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Comparison of the performance of activated carbon-supported noble metal catalysts in the hydrogenolysis of CCl₂F₂*. Journal of Catalysis (1998), 177(1), 29-39.

Wiersma, A.; van de Sandt, E. J. A. X.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Deactivation of palladium on activated carbon in the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32)*. Applied Catalysis, A: General (2001), 212(1-2), 223-238.

Wigmans, T. *Industrial aspects of production and use of activated carbons*. Carbon (1989), 27(1), 13-22.

Zhang, Z. C.; Beard, B. *Genesis of durable catalyst for selective hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃*. Applied Catalysis, A: General (1998), 174(1-2), 33-39.

Organismos oficiales:

ASTM. 2000. *Standard Test Method For Total Ash Content of Activated Carbon*, Method D2866-94. Volume 15.01, Annual Book of ASTM Standards, (February 2000), West Conshohocken, E.E.U.U.

ATSDR, *Reseña Toxicológica del Cloruro de Metileno*. Atlanta, G.A., Departamento de Salud y Servicios Humanos, Servicio de Salud Pública (2000), E.E.U.U.

HSIA, *White Paper on Methylene Chloride* (2003), Arlington, VA, E.E.U.U.

IARC. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide*, Vol 71, p. 251. IARC Press (1999), Lyon, France.

MMA. *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*, EPER (2001), España. “www.eper-es.com”.

NIOSH. *Pocket guide to chemical hazards*. NIOSH Publications Dissemination (2005), Cincinnati, E.E.U.U.

OMS. *Guidelines for Air Quality*, WHO (2000), Geneva, Switzerland.

OSHA. *29 CFR 1910.1052, Methylene Chloride, Title 29 Code of Federal Regulations*. U.S. Government Printing Office (1999), E.E.U.U.

USEPA. *Needs for eleven TRI Organic Chemical Groups*. Pollution Prevention Research (1991) Washington, DC, E.E.U.U.

USEPA. *Toxic Release Inventory, Public Data Release Report*. Office of Pollution Prevention and Toxics (2003), Washington, DC, E.E.U.U.

USEPA. *Chemical Summary for Methylene Chloride*. Office of Pollution Prevention and Toxics (1994), Washington, DC, E.E.U.U.

USEPA. *National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)*. Research Triangle Park (1984), North Carolina, , E.E.U.U.

Legislación:

Decisión 2000/479/CE de la Comisión, de 17 de junio de 2000, relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE.

Directiva 94/63/CE que ratifica el Protocolo del Convenio de Ginebra de 1979, relativa a la lucha contra las emisiones de compuestos orgánicos volátiles o sus flujos transfronterizos, que prevé una reducción considerable de las emisiones de COV.

Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la Prevención y al Control Integrados de la Contaminación.

Directiva 1999/13/CE del Consejo, de 11 de Marzo de 1999, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.

Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2001 sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.

Ley 16/2002 de 1 de julio relativa a la Prevención y Control integrados de la Contaminación, que traspone la Directiva 96/61/CE del Consejo. (BOE num 157 de 2/7/2002).

Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono, Montreal, 16 de septiembre de 1987 (BOE 17 de marzo de 1989).

Proyecto de Ley 121/000122 de 2 de febrero de 2007 relativo a la Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera. (BOCG núm 122-1 de 2/9/2007).

Real Decreto 2102/1996, de 20 de septiembre, sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) resultantes de almacenamiento y distribución de

gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio. (BOE núm 0259 de 26/10/1996).

Real Decreto 117/2003, de 31 de enero sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades. (BOE num 033 de 07/2/2003).

Programa nacional de reducción progresiva de emisiones nacionales de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco (NH₃). (BOE num. 228 de 23/9/2003)

Páginas web:

EuroChlor: www.eurochlor.org, consultada el 4-9-07.

NIOSH: www.niosh.com, consultada el 4-9-07.

